

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE SCIENCES ET GÉNIE DES MATERIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
AURÉLIE CHARLES

TRAITEMENTS ULTRASONIQUES D'UNE PÂTE THERMOMÉCANIQUE ET
SES EFFETS SUR LE BLANCHIMENT

AOÛT 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

Le blanchiment des pâtes à papier est une étape complexe dans le procédé papetier et dépend de nombreux paramètres. Selon les essences de bois, le procédé de mise en pâte utilisé, l'utilisation envisagée pour ces pâtes et les contraintes budgétaires et environnementales, chaque industriel papetier utilise une séquence de blanchiment qui lui est donc spécifique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de développer un concept de blanchiment d'une pâte thermomécanique en utilisant la sonochimie avec un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène. L'objectif spécifique est l'étude du prétraitement de la pâte en utilisant un agent séquestrant sous ultrason. Nous souhaitons atteindre avec ce procédé des niveaux de blancheur similaires ou supérieurs au processus conventionnel, tout en réduisant la quantité de produits chimiques. Après une présentation des pâtes thermomécaniques ainsi que du blanchiment, nous aborderons les résultats obtenus.

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier mon directeur de stage, le professeur Claude Daneault, qui a accepté de superviser mon projet au sein du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques et qui m'a apporté son soutien et son expérience tout au long de mon stage.

Un grand merci à mon maître de stage, monsieur Eric Loranger, pour son soutien, sa disponibilité et bien entendu pour ses compétences et connaissances.

Je tiens également à remercier le directeur du programme de maîtrise en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques monsieur François Brouillette pour m'avoir facilité les démarches afin d'obtenir une double diplomation.

Merci également aux personnels du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) pour leur accueil ainsi qu'aux étudiants et stagiaires présents au sein du centre, pour leur convivialité.

Finalement, un grand merci pour le soutien financier de la Chaire de Recherche du Canada sur les papiers à valeur ajoutée et au Conseil de recherches en sciences naturelles et génie du Canada.

Résumé

Depuis quelques années, les papetières canadiennes cherchent à réduire l'ensemble de leur coût de production afin d'être compétitives avec les marchés émergents tels que la Chine et le Brésil. Le procédé de blanchiment des pâtes mécaniques n'échappe pas à la règle. Le blanchiment des pâtes mécaniques n'a pratiquement pas évolué au cours des années de sorte que les débouchés de ce type de pâte demeurent limités. Pour que celles-ci puissent entrer en quantité plus importante dans la composition de papiers à valeur ajoutée, il est absolument nécessaire que leur niveau de blancheur soit supérieur aux niveaux actuels. Actuellement en Europe et en Amérique du Nord, le procédé de blanchiment le plus répandu pour ce type de pâte est une oxydation des groupements chromophores de la pâte avec le peroxyde d'hydrogène.

Pour répondre à la problématique de réduction des coûts nécessaires à la survie de l'industrie du papier impression écriture, les avenues que nous devons explorer sont une diminution de produits chimiques ajoutés, une diminution de la consommation d'énergie ou une augmentation de la cinétique chimique.

Les ultrasons sont connus pour favoriser les réactions chimiques de toutes sortes notamment dans les secteurs de la chimie fine, de la chimie de synthèse et de la chimie de l'environnement. Par contre, la transposition à l'échelle industrielle des résultats prometteurs de laboratoire n'est pas chose évidente. Actuellement les résultats obtenus par les chercheurs du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques montrent que les ultrasons favorisent une augmentation de la cinétique de réaction du blanchiment des pâtes. De plus, lors de l'irradiation de l'eau par des ultrasons, la cavitation acoustique générée favorise, dans certaines conditions, la formation de peroxyde d'hydrogène. L'effet bénéfique des ultrasons est donc double puisqu'il accroît la cinétique de réaction et produit du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'efficacité sonochimique dépend fortement des conditions ultrasoniques telles que la puissance, la fréquence, la température, la consistance de la pâte ou encore le temps de réaction.

Un niveau de blancheur de 82 à 85 % ISO est acceptable pour la plupart des applications envisagées. Industriellement, de tels niveaux de blancheurs n'ont pas encore été atteints

avec stabilité. L'étude que nous désirons entreprendre lors de ce stage, vise principalement à évaluer l'efficacité d'un traitement ultrasonique en présence d'un agent séquestrant et subséquemment diminuer la consommation de peroxyde dans un blanchiment conventionnel.

Mots clés : Blanchiment, pâte thermomécanique, ultrasons, cavitation acoustique, peroxyde d'hydrogène, fréquence, puissance, temps, consistance.

Table des Matières

Avant propos	ii
Remerciements	iii
Résumé	iv
Table des matières	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xii
Liste des équations	xiii
Liste des abréviations	xiv
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 Présentation générale des pâtes et papiers	2
1.2 Fabrication d'une pâte thermomécanique (PTM)	2
1.2.1 Composition chimique d'une pâte thermomécanique	3
1.2.2 Procédé de blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène	7
1.3 Les ultrasons	13
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	18
2.1 Prétraitement au DTPA avec et sans ultrason	18
2.2 Blanchiment conventionnel au peroxyde	20
2.3 Préparation des formettes	21
2.4 Détermination du niveau de blancheur	22
2.5 Dosage du peroxyde résiduel	23
2.6 Extraction à l'acétone (ASE-350)	25
2.7 Détermination du carbone organique total	26
2.8 Détermination des ions métalliques	28
2.9 Digestion acide des pâtes	29

Chapitre 3 : Résultats et discussions	30
3.1 Traitement ultrasonique des pâtes sans agent séquestrant	30
3.2 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène	31
3.2.1 Niveau de blancheur après traitement ultrasonique	31
3.2.2 Effet du traitement ultrasonique sur la coordonnée b^*	33
3.3 Résultats des analyses chimiques	35
3.3.1 Peroxyde résiduel	35
3.3.2 Extraction à l'acétone	37
3.3.3 Détermination du carbone organique total	38
3.3.4 Détermination des ions métalliques dans la pâte	40
3.4 Analyses complémentaires avec ajout supplémentaire de DTPA	43
3.4.1 Détermination du niveau de blancheur	44
3.4.2 Détermination de la présence de cuivre dans la pâte	46
3.4.3 Détermination de la présence de fer dans la pâte	46
3.4.4 Détermination de la présence de manganèse dans la pâte	46
3.5 Effet de la concentration de DTPA ajouté	51
3.5.1 Résultats des niveaux de blancheur	51
3.5.2 Métaux dans la pâte après prétraitement et blanchiment	53
3.6 Traitement ultrasonique avec ajout subséquent de DTPA	54
3.6.1 Niveaux de blancheur de la pâte selon les 15 essais	56
3.6.2 Ions métalliques dans la pâte après un traitement [US/DTPA].....	57
3.7 Comparaison des niveaux de blancheur avec et sans ajout de DTPA	59
3.8 Effet de la consistance de la pâte sur les traitements	60
3.9 Analyse statistique des résultats	62
Conclusion	65

Bibliographie	67
---------------------	----

Liste des figures

Figure 1.1:	Représentation de la structure moléculaire de la cellulose.....	3
Figure 1.2 :	Exemple de xylane : 1,3-xylane	5
Figure 1.3 :	Exemple de mannane : le galactoglucomannane	5
Figure 1.4 :	Structure modèle pour la lignine de bois résineux.....	6
Figure 1.5 :	Dissociation du peroxyde d'hydrogène en fonction du pH	9
Figure 1.6 :	Exemple d'oxydation de la lignine par le peroxyde d'hydrogène	10
Figure 1.7 :	Effet de la concentration de peroxyde sur le gain de blancheur.....	12
Figure 1.8 :	Propagation des ondes ultrasonores	14
Figure 1.9 :	Phénomène de cavitation acoustique	15
Figure 1.10 :	Sonolyse de l'eau par les ultrasons	16
Figure 2.1:	Bain à ultrasons et les trois générateurs de fréquence	18
Figure 2.2:	Bain thermostaté pour le blanchiment des pâtes.....	21
Figure 2.3:	Désintégrateur, appareil à formettes et presse.....	22
Figure 2.4:	Appareil Technidyne.....	22
Figure 2.5:	Principe de la réflectance et coordonnées de couleur CIE LAB.....	23
Figure 2.6:	Dosage du peroxyde résiduel.....	24
Figure 2.7:	Extracteur ASE-350.....	26
Figure 2.8:	Appareil pour déterminer le COT.....	26
Figure 2.9:	Principe de fonctionnement du COT.....	27
Figure 2.10:	Appareil de détermination des métaux (ICP).....	28
Figure 3.1 :	Cheminement expérimental du projet	30
Figure 3.2:	Niveaux de blancheur des 22 essais.....	31

Figure 3.3:	Coordonnée de couleur b* des 22 essais.....	34
Figure 3.4:	Concentration de peroxyde résiduel dans les 22 essais.....	35
Figure 3.5:	Extraction à l'acétone dans les 22 essais.....	37
Figure 3.6:	Carbone organique total dans les filtrats du traitement et du blanchiment.....	39
Figure 3.7:	Concentration de cuivre dans la pâte traitée aux ultrasons et blanchie...	41
Figure 3.8:	Concentration de fer dans la pâte traitée aux ultrasons et blanchie.....	41
Figure 3.9:	Concentration de Manganèse dans la pâte traitée aux ultrasons et blanchie.....	42
Figure 3.10	Représentation schématique de nos essais préliminaires.....	44
Figure 3.11:	Niveaux de blancheur avec ajout supplémentaire de DTPA.....	45
Figure 3.12:	Concentration de cuivre dans la pâte après un traitement combiné et un traitement en post-addition	47
Figure 3.13:	Concentration de fer dans la pâte après un traitement combiné et un traitement en post-addition	48
Figure 3.14:	Concentration de manganèse dans la pâte après un traitement combiné et un traitement en post-addition	50
Figure 3.15:	Effet de la concentration de DTPA sur la blancheur	51
Figure 3.16:	Influence du DTPA et des ultrasons sur la blancheur.....	52
Figure 3.17:	Concentration de métaux dans la pâte après un prétraitement.....	52
Figure 3.18:	Concentration de métaux dans la pâte après le blanchiment.....	54
Figure 3.19:	Niveau de blancheur des pâtes après un traitement en post-addition.....	56
Figure 3.20:	Concentration de cuivre dans la pâte après un traitement [US/DTPA]...	57
Figure 3.21:	Concentration de fer dans la pâte après un traitement [US/DTPA].....	58
Figure 3.22:	Concentration de manganèse dans la pâte après un traitement [US/DTPA].....	59

Figure 3.23: Comparaison des niveaux de blancheur avec et sans ajout de DTPA....60

Figure 3.24: Niveau de blancheur en fonction de la consistance de la pâte..... 61

Liste des tableaux

Tableau 1.1:	Composition chimique des bois résineux en Amérique du Nord.....	3
Tableau 1.2:	Conditions de blanchiment conventionnel au peroxyde.....	13
Tableau 2.1	Conditions des traitements ultrasoniques.....	19
Tableau 3.1	Comparatif blancheur et coordonnée b^*	35
Tableau 3.2	Comparatif blancheur et peroxyde résiduel.....	37
Tableau 3.3	Comparatif matières extractibles et fréquence.....	38
Tableau 3.4:	Conditions ultrasoniques pour un traitement avec post-addition.....	55
Tableau 3.5:	Résultats de l'analyse statistique.....	63
Tableau 3.6:	Comparatif des niveaux de blancheurs obtenues.....	64

Liste des équations

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Équation 1.1.....	9
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OOH}^-$	Équation 1.2.....	9
$\text{M} + \text{HOOH} \rightarrow \text{M}^+ + \text{HO}\cdot + \text{HO}^-$	Équation 1.3.....	10
$\text{M}^+ + \text{HOO}^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{M} + \text{O}_2^-\cdot + \text{H}_2\text{O}$	Équation 1.4.....	10
$\text{M}^+ + \text{O}_2^-\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	Équation 1.5.....	11
$\text{O}_2^-\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^-$	Équation 1.6.....	11
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Équation 2.1.....	24
$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$	Équation 2.2.....	24
$[\text{H}_2\text{O}_2] (\%) = [\text{V}_{\text{thio}} * 0,17 * ((100 - \text{consistance}) / \text{consistance})] / \text{V}_{\text{aliquot}}$	Équation 2.3....	25
$\% \text{ d'extractible} = (\text{m}_{\text{après ASE}} / \text{m}_{\text{sèche}}) * 100$	Équation 2.4.....	25

Liste des abréviations

PTM :	Pâte Thermomécanique
EDTA :	Acide Ethylène Diamine Tétracétique
DTPA :	Acide Diéthylène Triamine Penta-acétique
US :	Ultrasons

Chapitre 1: Introduction

La maîtrise de l'opération de trituration (défibrage et raffinage des chiffes et chiffons) et l'invention en 1798-1799 de la machine à fabriquer le papier par le français Nicolas Robert, préfigurent l'essor fantastique de la filière papier amorcé dans la deuxième moitié du XIXe siècle et poursuivi durant tout le XXe siècle. Cette expansion révèle rapidement le problème crucial du secteur : l'approvisionnement insuffisant en matières premières. Cette insuffisance sera par la suite l'une des causes majeures des crises contribuant à l'évolution et à la transformation du paysage papetier, au niveau de la technique, des hommes ou de la finance.

La difficulté de plus en plus grande pour se procurer des chiffons et le développement fabuleux de la presse d'impression qui atteint son apogée, obligent les papetiers à rechercher de nouvelles solutions pour l'approvisionnement de leurs matières premières. On commence alors à utiliser la paille et le recyclage des papiers pour les papiers de consommation courante comme le journal, le papier impression-écriture et l'emballage. Durant la deuxième moitié du XXe siècle, les principales évolutions portent essentiellement sur l'utilisation massive de la matière cellulosique provenant du bois, le recyclage des vieux papiers et l'utilisation de techniques «propres» pour le blanchiment des pâtes à papier minimisant son impact sur l'environnement.

De nos jours, à cause des restrictions environnementales, la réduction de la consommation énergétique et des produits chimiques dans le blanchiment des pâtes à papier est l'une des priorités de l'industrie papetière.

L'étude que nous entreprenons au Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML) de l'Université du Québec à Trois-Rivières, vise à améliorer le prétraitement de la pâte avec un agent séquestrant en présence d'ultrasons. Une meilleure efficacité du prétraitement permettra d'atteindre un niveau de blancheur similaire ou supérieur à un blanchiment conventionnel au peroxyde, en utilisant moins de produits chimiques et en économisant de l'énergie.

1.1 Présentation générale des pâtes et papiers

La pâte à papier est la matière première utilisée pour la fabrication des papiers et des cartons. Elle est produite à partir du bois, de papiers et de cartons de récupération. Pour ce faire, il existe trois grands procédés techniques :

- Le procédé chimique qui dissout la lignine au moyen de produits chimiques spécifiques. Il permet d'obtenir des pâtes chimiques avec un rendement d'environ 50%, ce rendement correspond à la proportion de pâtes produites par rapport à la quantité initiales de copeaux.
- Le procédé mécanique utilise des meules ou des raffineurs, il permet d'obtenir des pâtes mécaniques et thermomécaniques avec un rendement d'environ 95%.
- Le procédé mi-chimique qui combine les deux premiers. Il permet d'obtenir différents types de pâtes : mi-chimiques, mécano-chimiques ou thermo-mécano-chimiques avec des rendements allant de 70 à 85%.

Selon le type de papier souhaité, on peut être amené à accroître le niveau de blancheur de la pâte utilisée pour sa production. On procède alors au blanchiment de la pâte. Dans notre étude, nous nous intéresserons tout particulièrement au blanchiment des pâtes thermomécaniques.

1.2 Fabrication d'une pâte thermomécanique (PTM)

La pâte thermomécanique est obtenue par des procédés exclusivement mécaniques, utilisée plus particulièrement pour la production du papier journal et de papier impression écriture. La compagnie Kruger à Trois-Rivières nous a fourni cette pâte tout au long de notre projet. Un mélange de bois résineux (25% sapin et 75% épinette) est utilisé pour fabriquer la pâte thermomécanique. En effet, les résineux sont des bois clairs donc moins colorés et sont donc plus intéressants pour permettre la fabrication de pâtes thermomécaniques avec un taux de blancheur élevé. Cette pâte est obtenue par un procédé comprenant, un traitement préliminaire de la matière première dans de la vapeur d'eau sous haute pression, puis un traitement mécanique dans des raffineurs sous haute

pression.

1.2.1 Composition chimique d'une pâte thermomécanique

Une pâte thermomécanique contient, pour l'essentiel, tous les constituants du bois. Le tableau 1.1 montre un aperçu de la composition des résineux d'Amérique du Nord [1].

Tableau 1.1: Composition chimique des bois résineux en Amérique du Nord

COMPOSITION	RÉSINEUX
Cellulose	45 à 50 %
Lignine	25 à 35%
Hémicellulose (galactoglucomannane)	20 à 25%
Hémicellulose (xylane)	5 à 10%
Matières extractibles	3 à 8%

Il existe deux types de constituants du bois : les polymères non glucidiques (lignines et matières extractibles) et les polymères glucidiques (cellulose et hémicelluloses).

La cellulose est le plus important constituant chimique du bois. Sa quantité et ses propriétés contribuent de façon significative aux propriétés du bois en tant que matériau. La cellulose est un homopolysaccharide constitué d'un motif de base, le cellobiose, formé par deux α -D-glucopyranose reliés entre eux par une liaison osidique β (1-4) (Figure 1.1).

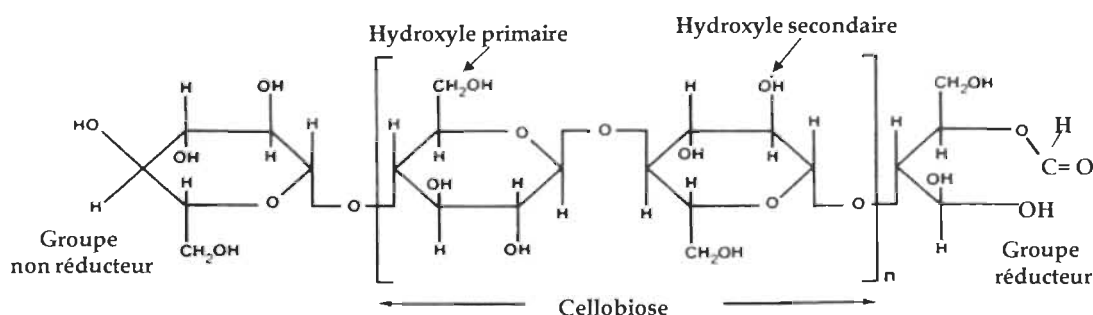


Figure 1.1: Représentation de la structure moléculaire de la cellulose.

La cellulose contient une grande quantité de groupements hydroxyle. Ils se répètent régulièrement dans les résidus glucopyrannose qui constituent la molécule : trois groupements hydroxyle par unité anhydroglucopyrannose. Dans la structure moléculaire de la cellulose on observe la maille répétitive de cellobiose, et deux extrémités différentes aux deux bouts de chaînes de la macromolécule. On distingue ainsi l'extrémité réductrice qui contient l'hydroxyle libre et l'extrémité non réductrice.

La cellulose est composée de différents types de sites réactionnels : les liaisons osidiques, les hydroxyles de l'extrémité réductrice et les fonctions alcools dans les unités anhydroglucose [2]. Les liaisons osidiques sont sensibles à l'action des acides dilués, tandis que les deux types hydroxyles (primaire et secondaire) sont sensibles aux agents oxydants. Chaque type d'oxydant conduit à une transformation spécifique de la cellulose. Les groupements hydroxyle de la cellulose sont sensibles aux agents oxydants. Mais la lignine l'est encore plus, ce qui est favorable du point de vue de la sélectivité lors du blanchiment des pâtes. Il est malgré tout impossible d'éviter toute oxydation de la cellulose dans le procédé de blanchiment. La structure des oxycelluloses est cependant très variable et dépend des conditions d'oxydation et de l'oxydant. C'est dans cet optique que nous utiliserons le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant dans le blanchiment de la pâte thermomécanique.

Les hémicelluloses constituent, après la cellulose, la plus abondante source de polysaccharides sur la terre. Elles sont des polysaccharides de plus faible masse molaire que la cellulose et sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire solubles en milieu alcalin. Les hémicelluloses sont en étroite association avec la cellulose et la lignine. Les composants organiques hydrosolubles de la pâte thermomécanique sont des glucides (mono-, oligo- et polysaccharides), des acides de faible masse molaire, des fragments de lignine de faible masse molaire ainsi que des extractibles. Une partie des hémicelluloses est donc extraite et se retrouve sous forme de fragments dans les eaux de procédé. Les hémicelluloses restantes influencent la qualité des pâtes mécaniques. La structure ramifiée des hémicelluloses est responsable de la facilité de l'attaque par divers agents chimiques [2]. Dans les bois résineux tel

qu'utilisés par la compagnie Kruger, les xylanes (Figure 1.2) et les mannanes (Figure 1.3) sont les principaux types d'hémicelluloses que l'on retrouve dans ce type de bois. Elles subiront une légère oxydation en présence de peroxyde.

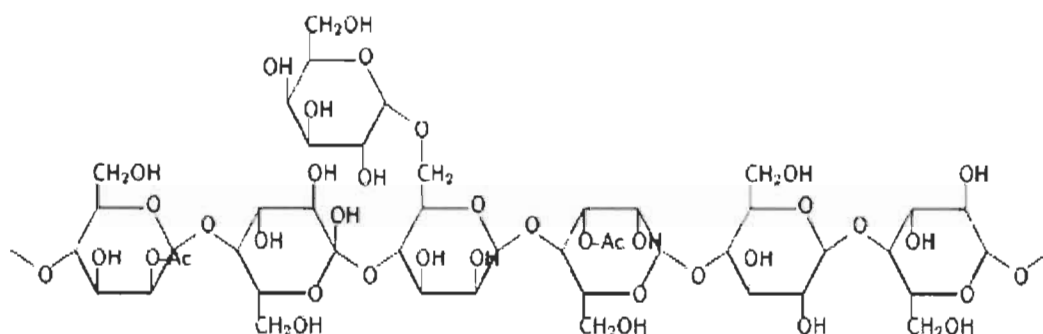


Figure 1.2: Exemple de xylane: le 1,3-xylane.

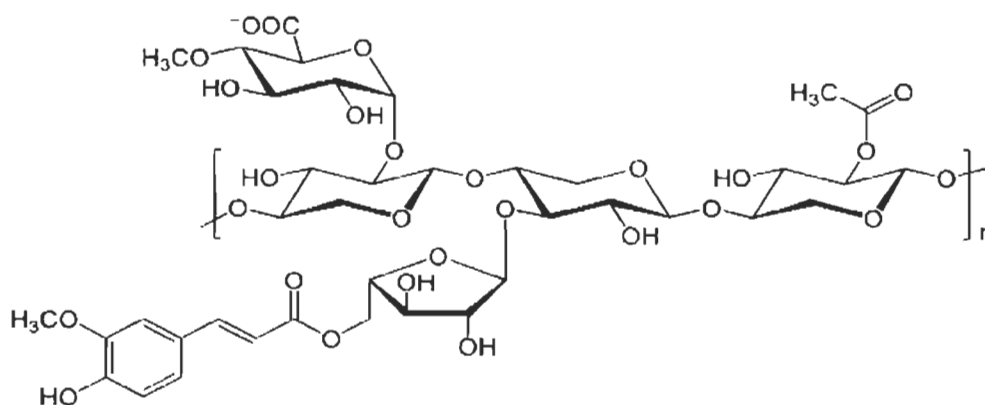


Figure 1.3: Exemple de mananne: le galactoglucomannane.

La lignine est, du point de vue quantitatif, la deuxième substance macromoléculaire du bois ; c'est une macromolécule amorphe et complexe, non linéaire, constituée d'un système aromatique et phénolique. Elle imprègne les cellules, les fibres et les vaisseaux du bois, les rendant ainsi imperméable, inextensible et rigide. La teneur en lignine varie généralement entre 20 et 30 % pour le bois. C'est un haut polymère constitué d'unités phénylpropane. Leurs structures ne peuvent pas être définies de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de manière désordonnée et non linéaire (Figure 1.4). La lignine varie d'espèce en espèce (bouleau vs épinette),

aux seins des mêmes individus (un bouleau vs un bouleau) et même en fonction de l'emplacement géographique [3].

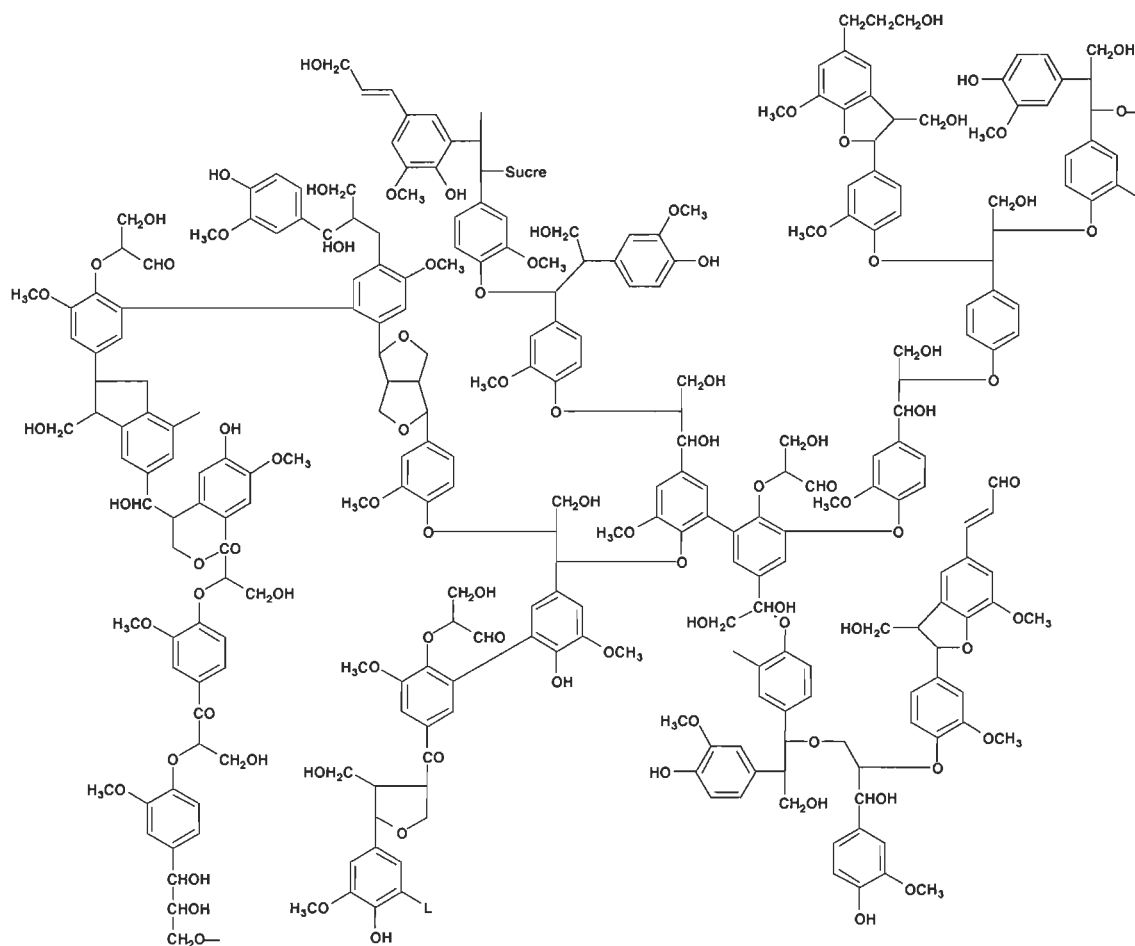


Figure 1.4: Structure modèle pour la lignine de bois résineux.

La coloration qui apparaît quand le bois est mis en pâte provient principalement d'autres hydrate de carbone [3]. La lignine et certaines substances extractibles contiennent en effet des sites qui, dans certaines conditions peuvent être convertis en groupements colorés. Les conditions de mise en pâte thermomécanique sont propices au développement de la couleur : température élevée, oxydation atmosphérique et absorption des ions métalliques ou l'eau utilisée. Dans des conditions favorables, une pâte thermomécanique de résineux peut atteindre un niveau de blancheur de 65 % et peut être aussi faible que 42 % pour certaines espèces. Des niveaux de blancheur plus élevés doivent donc être obtenus par un traitement chimique des pâtes, c'est-à-dire par un traitement de blanchiment.

La seconde classe de composés qui ont une influence marquée sur la coloration des pâtes mécaniques sont les matières extractibles. Les extractibles du bois sont des composés de faible poids moléculaire, on peut les extraire avec des solvants organiques ou de l'eau sans procéder à des traitements sévères qui modifient chimiquement les constituants structuraux du bois [4]. La teneur en extractibles est dépendante de nombreux facteurs, dont la position dans l'arbre, la vitesse de croissance dans l'arbre, l'origine géographique, la génétique et la saison. Malgré leur faible quantité dans le bois (moins de 5 %), les extractibles contribuent de façon importante aux propriétés physiques et technologiques du bois. On trouve parmi les extractibles du bois des représentants de presque toutes les familles de composés organiques : des hydrocarbures simples, des hydrocarbures terpéniques, des dérivés hydroxylés, carbonylés et carboxylés de ces hydrocarbures, ainsi que des composés aromatiques dont les (poly)phénols (tannins) représentent les plus importants. Les esters d'acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée) représentent les constituants les plus lipophiles du bois (les graisses et les cires) [4].

1.2.2 Procédé de blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène

La mise en pâte mécanique tente le plus possible de maintenir les concentrations des composants du bois (cellulose, hémicellulose, lignine, extractibles) utilisé à des niveaux élevés (90-96 %). Le blanchiment de ces pâtes modifie ou détruit les groupements chromophores associés à la lignine et aux substances extractibles sans réduire le rendement. Les produits chimiques (oxygène, bioxyde de chlore, hypochlorite de sodium et le peroxyde d'hydrogène) utilisés pour blanchir des pâtes chimiques (Kraft) [5-6] sont des agents différents de ceux utilisés pour blanchir des pâtes mécaniques. Pour les pâtes mécaniques, les agents les plus utilisés sont le peroxyde d'hydrogène [7-8] comme agent oxydant et l'hydrosulfite de sodium comme agent réducteur. Le blanchiment de ces pâtes n'a pratiquement pas évolué au cours des ans, limitant ainsi leurs débouchés dans les papiers de consommation courante (papier journal, papier impression écriture, tissus, cartons etc.). Le problème relatif au niveau de blancheur constitue un obstacle à une plus grande utilisation des pâtes thermomécaniques, un taux de blancheur supérieur à 80 % et

stable est l'objectif que tout industriel souhaite pour permettre l'ouverture d'autres marchés puisque le principal produit de ces pâtes et le papier journal en constante diminution. Actuellement pour des pâtes de résineux tel qu'utilisées par la compagnie Kruger dans ses produits est environ 70%.

Dans le cadre de ce travail, nous visons donc à améliorer le traitement de blanchiment des pâtes avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'ultrasons.

Une pâte thermomécanique contient, pour l'essentiel tous les constituants de bois. La coloration de ces pâtes attribuables en majeure partie à la lignine et aux extractibles dépend d'un certain nombre de groupements fonctionnels [9] :

- Doubles liaisons éthyléniques ;
- Groupements carbonyles ;
- Noyaux phénoliques ;
- Quinones

En général, ces groupements ne sont pas colorés. Les très nombreuses possibilités de conjugaison qui peuvent exister entre chacun de ces groupements font de la lignine, par exemple, un système fortement chromophore, siège d'une coloration dont la nature et l'intensité varient suivant l'espèce de bois et le traitement subi. Il existe aussi dans le bois des composés chromophores n'appartenant pas à la lignine mais aux matières extractibles (tannins, flavones etc.). Certains complexes entre cations métalliques (fer) et des composés phénoliques sont également une source de coloration [9].

Le blanchiment des pâtes thermomécaniques consiste précisément à attaquer les groupements chromophores sans entraîner une solubilisation de la lignine par des réactions d'oxydation ou de réduction sur ces groupements fonctionnels. Dans un blanchiment par oxydation, on utilise principalement comme agent de blanchiment le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), il est un liquide incolore, relativement non toxique et présentant des produits de décomposition inoffensifs : l'eau et l'oxygène. Les avantages

de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène tiennent à sa facilité de manipulation et d'application. Par contre, toute consommation inutile de peroxyde en raison de contamination, d'une préparation inadéquate de la liqueur de blanchiment, d'un mélange inapproprié de la liqueur dans la pâte entraîne une augmentation très rapide des coûts de blanchiment. Le développement envisagé dans ce travail du procédé de blanchiment «*peroxyde-ultrasons*» devra tenir compte de ces paramètres.

Quand on applique modérément le peroxyde d'hydrogène, il blanchit très efficacement. Il augmente le niveau de blancheur de la pâte thermomécanique en préservant la lignine, ce qui permet de conserver le rendement presque intact. L'activité du peroxyde comme agent de blanchiment repose sur son pouvoir oxydant. Le peroxyde peut être réduit et émettre deux électrons selon l'équation suivante :



Toutefois, en solution aqueuse, il se dissocie suivant l'équation :



L'action blanchissante du peroxyde est due à l'ion perhydroxyle $[\text{OOH}^-]$ et est fonction de la température et du pH [6] de la solution comme l'illustre la figure 1.5.

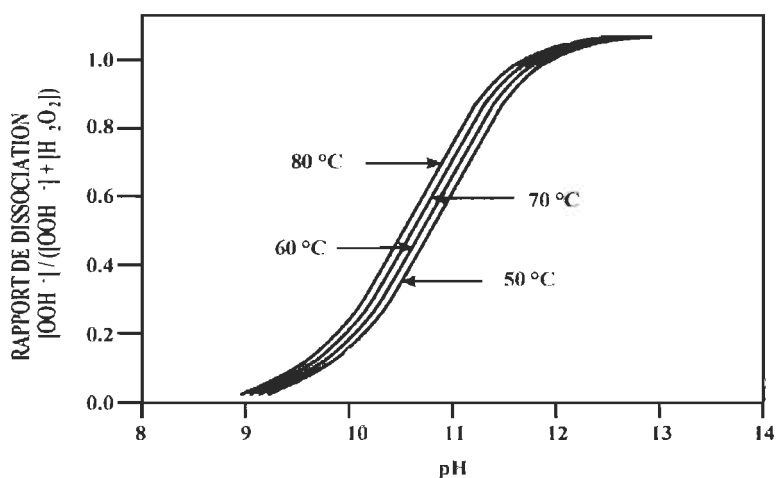


Figure 1.5: Dissociation du peroxyde d'hydrogène en fonction du pH.

Le blanchiment dans des conditions alcalines permet de tirer avantage du faible écart de pH où l'ion perhydroxyle est présent et stable. Cet ion est stable à une température de 70°C et à un pH alcalin, avoisinant 11. Néanmoins, une alcalinité trop importante du milieu entraîne la décomposition du peroxyde. L'anion perhydroxyle oxyde certains groupements chromophores de la lignine, responsables de la coloration de la pâte, sans toutefois la solubiliser. Ces groupements varient selon l'espèce de bois utilisé ainsi, il peut y avoir oxydation de doubles liaisons éthyléniques, de fonctions carbonyles, ou de quinones. La figure 1.6 montre un exemple d'oxydation de la lignine avec le peroxyde [9].

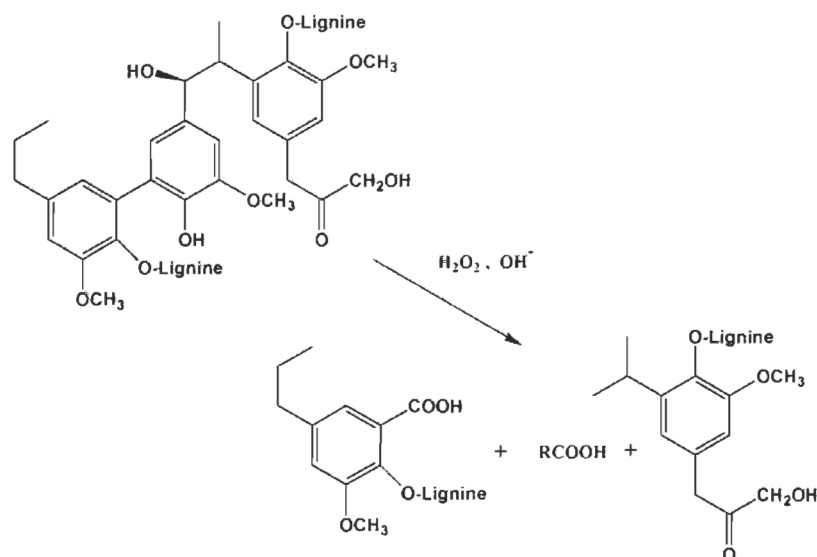
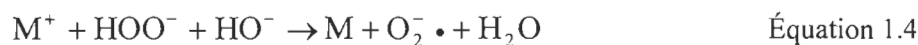
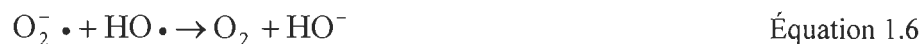


Figure 1.6: Exemple d'oxydation de la lignine par le peroxyde d'hydrogène.

La production d'ions perhydroxyles peut être compromise par la décomposition du peroxyde. Cette réaction est catalysée par certains ions métalliques tels que le fer, le cuivre et le manganèse. Les principales réactions de décomposition dues aux métaux de transition peuvent être résumées comme suit :





M : symbolise les ions des métaux de transition.

Le manganèse est l'élément de transition ayant l'effet le plus dévastateur sur cette décomposition. Dans des conditions idéales, le blanchiment est donc effectué en présence d'un agent séquestrant dont le rôle est de chélater les métaux présents dans la suspension de pâte [8]. Les principaux chélatants utilisés sont le sel tétrasodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) [10-11]. En réagissant avec les séquestrants pour former des complexes, les métaux ne peuvent alors plus créer d'interférence avec les réactions de blanchiment. De plus, le sulfate de magnésium (MgSO₄) ou sel d'Epsom peut être utilisé en faible concentration afin d'augmenter la dureté de l'eau lors du blanchiment. Conjointement au silicate de sodium, il stabilise le peroxyde en retardant sa décomposition catalytique. Dans notre travail nous avons utilisé le DTPA pour séquestrer les ions métalliques. Ce dernier élimine partiellement les ions métalliques (fer, manganèse, cuivre) présents [11].

Le blanchiment au peroxyde nécessite un contrôle du taux d'alcalinité. La liqueur de blanchiment doit être suffisamment alcaline pour permettre le maintien d'une concentration adéquate en ions perhydroxydes, sans qu'elle soit trop alcaline car le peroxyde se décompose alors et produit de l'oxygène qui provoque la formation de nouveaux chromophores sur la pâte.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) fournit l'alcalinité nécessaire à la production de l'ion perhydroxyle et favorise également l'hydrolyse des molécules organiques. Ceci a pour conséquence de diminuer le rendement de la pâte blanchie et d'augmenter la teneur en extraits de l'effluent. L'ajout de silicate de sodium à la liqueur de blanchiment a pour objectif de stabiliser le peroxyde en milieu alcalin. De plus, il permet de séquestrer en partie les ions métalliques et de tamponner le milieu réactionnel.

Une fois le traitement au peroxyde terminé, la pâte blanchie est acidifiée avec une solution de métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) jusqu'à un pH de 5,5. Cette étape permet à la fois d'arrêter la réaction de blanchiment en éliminant le peroxyde résiduel dans la pâte mais également de neutraliser l'alcalinité du milieu qui est favorable au noircissement de la pâte. Des analyses de métaux dans les pâtes par des digestions acides et des analyses de la teneur en carbone total, seront alors effectuées. Le niveau de blancheur de la pâte sera également déterminé.

Avec un blanchiment au peroxyde dépendant de la concentration en peroxyde, il est possible d'obtenir dans des conditions optimales des gains de blancheur atteignant de 15 à 20% ISO (Figure 1.7) et ce, avec une perte de rendement maximum de 1% [12].

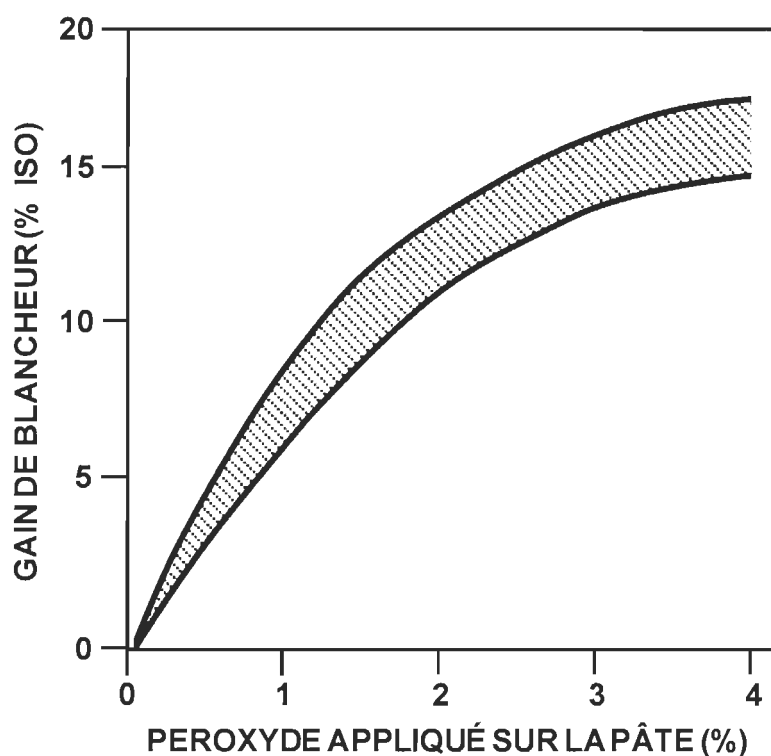


Figure 1.7 : Effet de la concentration de peroxyde sur le gain de blancheur.

Le tableau 1.2 présente les conditions typiques d'un blanchiment conventionnel, ces données serviront de base à nos conditions expérimentales [13].

Tableau 1.2: Conditions de blanchiment conventionnel au peroxyde

Conditions de blanchiment avec le peroxyde	
Température (°C)	70
Temps (minutes)	90
Consistance (%)	12
pH	11
Na₂SiO₃ (%)	3
NaOH (%)	2,4
H₂O₂ (%)	3

Par ailleurs, des études réalisées par Xing et ses coll. [14] ont montré que le niveau de blancheur pouvait être légèrement accru après un prétraitement de la pâte aux ultrasons. Dans le cadre de ce projet, nous utiliserons les ultrasons pour prétraiter la pâte et effectuer le blanchiment d'une pâte thermomécanique avec le peroxyde d'hydrogène.

1.3 Les ultrasons

Les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons est ce que l'on décrit par le terme «sonochimie». Ces effets sont reliés au phénomène de cavitation qui correspond à la formation et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous l'effet des ultrasons. Ces microbulles libèrent d'importantes quantités d'énergie en s'effondrant sur les particules solide ou liquide, chaque bulle de cavitation peut être ainsi considérée comme un microréacteur [15].

Les ultrasons sont des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine qui se situe aux environs de 20 000 Hz. Ces ondes

élastiques possèdent toutes les propriétés générales des ondes sonores (Figure 1.8) [15].

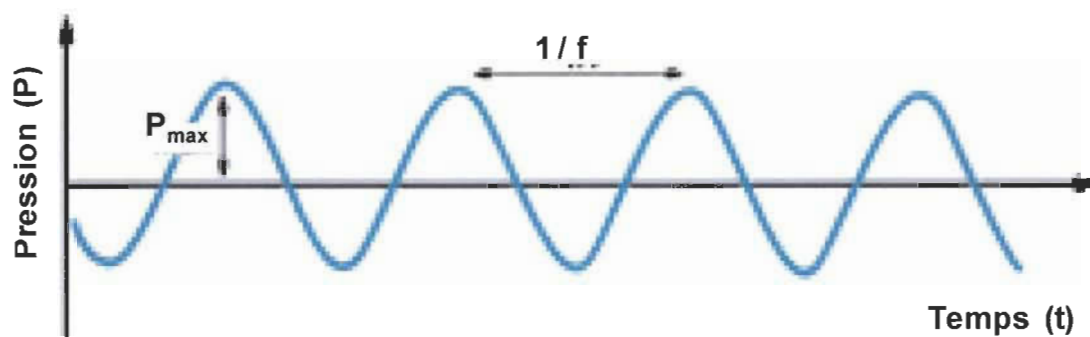


Figure 1.8: Propagation des ondes ultrasonores.

Les ultrasons se différencient selon deux critères principaux : la fréquence et la puissance. Le domaine ultrasonore est divisé entre les ultrasons de basses fréquences (16 à 100 kHz) et les ultrasons de hautes fréquences (100 kHz à 1 MHz). La fréquence est le nombre d'aller-retour de l'onde pendant une seconde. Plus ces allers-retours sont rapides plus la fréquence est grande et plus la longueur d'onde est courte.

Le phénomène recherché en sonochimie est la cavitation acoustique [16], il est caractérisé par la formation de bulles de vapeur dans un liquide et est obtenu par abaissement de la pression hydrostatique à une valeur inférieure à la tension de vapeur du liquide à la température considérée. Ce phénomène de cavitation ultrasonore intervient dans les liquides soumis à une excitation acoustique de forte puissance. Les ondes ultrasonores se propagent via une série d'ondes de compression-raréfaction induite par les molécules du milieu qu'elles traversent (Figure 1.9) [16].

À puissance suffisamment élevée, le cycle de raréfaction peut dépasser les forces d'attraction des molécules du liquide et ainsi créer une bulle de cavitation. Ces bulles correspondent à la formation de cavités remplies de gaz au sein d'un liquide en mouvement. Dans ces zones de raréfaction, une pression locale inférieure à la pression ambiante, crée des microcavités dont le diamètre peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

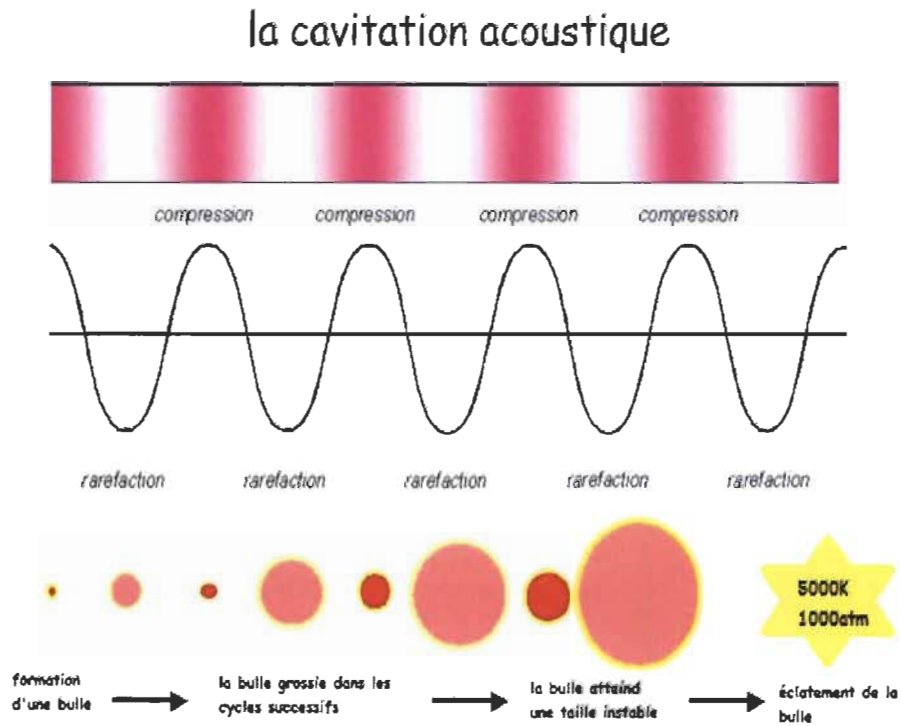


Figure 1.9: Phénomène de cavitation acoustique.

Quand la pression redevient positive, ces cavités subissent un très bref effondrement et implosent en moins d'une microseconde, induisant localement, des températures avoisinant les 5000 K, des pressions proches de 1000 atmosphères, des chocs divergents au voisinage immédiat ainsi que des jets liquides violents à proximité des parois solides avoisinant la bulle [17]. Le nombre de bulles augmente avec la fréquence. Les faibles fréquences génèrent peu de bulles de cavitation, elles sont instables, leur diamètre est grand, ce qui conduit à un haut niveau d'énergie libérée. Les conséquences de ces variations brutales sur le milieu, soumis aux ultrasons, sont l'élévation de la température du milieu liquide et la formation de radicaux libres entraînant des modifications chimiques.

À titre d'exemple la sonolyse de l'eau par les ultrasons engendre la formation d'espèces radicalaires, la production d'oxygène et de peroxyde d'hydrogène (Figure 1.10). Les radicaux formés à l'intérieur de la bulle sont donc éjectés pour réagir avec l'eau.

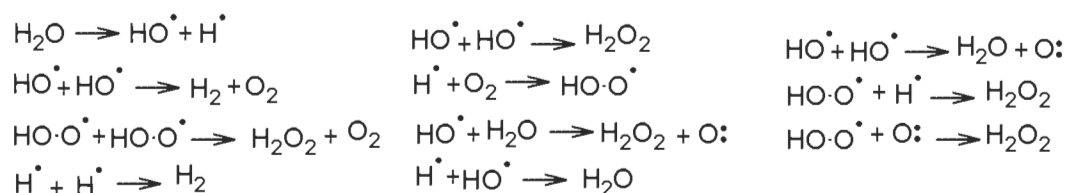


Figure 1.10: Sonolyse de l'eau par les ultrasons.

Du point de vue de la sonochimie, les applications des ondes ultrasonores sont rares. Même si l'usage de cette technologie dans les secteurs de la chimie fine, de la chimie de synthèse, de la chimie de spécialité ou de la chimie de l'environnement est connu, il demeure dans la grande majorité des cas d'un savoir souvent confidentiel. Actuellement, la technique est en plein essor et trouve des applications [18].

Les ultrasons constituent une voie unique tant pour l'activation des phénomènes de transfert que comme agent d'oxydation radicalaire ou de pyrolyse [19]. En chimie de synthèse organique, la sonochimie permet de résoudre simplement, avec efficacité des problèmes posés par des systèmes peu réactifs. Dans le domaine des matériaux, elle offre des méthodologies simples pour organiser et pour modifier des nanostructures de polymères. Dans le domaine de l'environnement, les variations de la pression acoustique ainsi que l'onde de choc de la cavitation altèrent irréversiblement les micro-organismes. La combinaison de la production des radicaux hydroxyles et de peroxyde d'hydrogène, constituent un effet bactéricide des ultrasons. Eskelinen et ses coll. [20] en combinaison avec un traitement électrochimique ont étudié l'irradiation ultrasonique d'un effluent provenant du blanchiment des pâtes pour l'enlèvement de certains contaminants. Sans doute à cause du manque d'installation industrielle, l'utilisation des technologies ultrasoniques demeurent très rare sauf pour le nettoyage de certaines pièces métalliques et le traitement des boues [21-22].

La décomposition de l'eau en peroxyde d'hydrogène peut s'avérer une technologie intéressante pour le blanchiment des pâtes thermomécaniques. Les travaux de Xing et al [14] ont montré que le prétraitement d'une pâte chimicomécanique (CMP) de peuplier

avec des ultrasons permet d'atteindre un niveau de blancheur de 80% ISO. La pâte a été prétraîtée avec une sonde ultrasonique à 750 watts à une fréquence de 20 kHz, à une température de 50 °C et à une consistance de 1,5%. Après le prétraitement de la pâte aux ultrasons la pâte a été traitée avec une solution de 0,3 % d'EDTA (w/v) et blanchie avec 5% de peroxyde à une température de 80 °C pendant deux heures. Les travaux de Xing [14] ont été effectués sur du bois feuillu, il est plus facile d'atteindre un niveau de blancheur élevé avec ce type de bois comparativement au bois résineux.

Dans le cadre de notre projet, nous utiliserons les basses fréquences 40 et 68 kHz ainsi qu'une haute fréquence soit 170 kHz pour évaluer l'influence des ultrasons sur le prétraitement des pâtes avec le DTPA et sur le blanchiment au peroxyde sur un mélange commercial de bois résineux (sapin et épinette).

Chapitre 2: Matériels et méthodes

2.1 Prétraitement au DTPA avec et sans ultrason

Le bain à ultrasons utilisé lors de nos essais (Figure 2.1) possède une capacité maximale de 16 litres d'eau. Tous les essais réalisés au cours de nos travaux ont été effectués à partir d'une pâte thermomécanique provenant de la compagnie Kruger de Trois-Rivières.



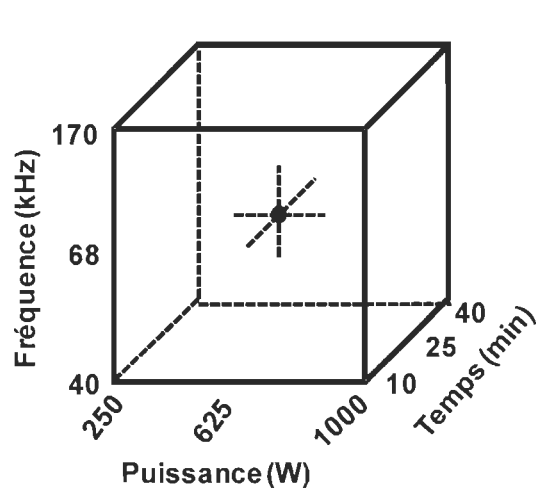
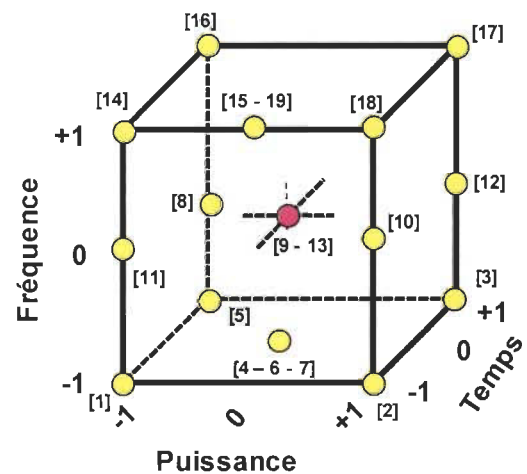
Figure 2.1 : Bain à ultrasons et les trois générateurs de fréquence

Les prétraitements au DTPA de la pâte avant blanchiment ont été effectués dans un sac de polyéthylène à une température de 50 °C à une consistance de 1,5 % (15 g/litre d'eau déminéralisée) avec une concentration en DTPA de 0,2% à un pH de 5. Les sacs de polyéthylène ont été introduit dans le bain ultrason pendant des temps de 10, 25 et 40 minutes. Les puissances étudiées étaient de 250, 625 et 1000 watts à des fréquences de 40, 68 et 170 kHz. Une fois le temps écoulé, on filtre la suspension fibreuse et on lave la pâte avec 1 litre d'eau déminéralisée. Le filtrat est récupéré pour effectuer des analyses chimiques. Après séchage de la pâte, 2 grammes sont prélevés pour effectuer des analyses chimiques et 10,5 grammes sont utilisés pour effectuer le blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

Les conditions étudiées ont été définies selon un plan expérimental de type factoriel (Tableau 2.1) pour déterminer les conditions optimales.

Tableau 2.1: Conditions des traitements ultrasoniques

Essais	Code	Puissance	Temps	Fréquence
1	---	250	10	40
2	+--	1000	10	40
3	++-	1000	40	40
4	1	625	25	40
5	-+-	250	40	40
6	+++2	625	25	40
7	+--+2	625	25	40
8	-+0	250	40	68
9	2	625	25	68
10	+0	1000	10	68
11	--0	250	10	68
12	0	1000	40	68
13	++-2	625	25	68
14	--+	250	10	170
15	3	625	25	170
16	-++	250	40	170
17	+++	1000	40	170
18	+--	1000	10	170
19	0-2	625	25	170
20	Blank	/	/	/
21	Blank 1	/	/	/
22	Blank 2	/	/	/

**VALEUR RÉELLE****VALEUR CODÉE**

Afin d'évaluer l'impact de la présence des métaux dans la pâte nous avons évalué en premier lieu avant le blanchiment conventionnel au peroxyde un traitement ultrasonique. Deux autres scénarios ont également été réalisés :

A) DTPA+US (traitement combiné)

- 1) Prétraitement au DTPA (0,2%) de la pâte mère TMP à 4% consistance;
- 2) Lavage et filtration de la pâte à 20% consistance;
- 3) Ajout de DTPA (0,2%) à la pâte diluée (1,5%) pour le traitement ultrasonique;
- 4) Traitement ultrasonique des 19 essais (Présence de DTPA) à 1,5% consistance;
- 5) Filtration/Lavage avec 1 L d'eau déminéralisée et Filtration finale à 20% consistance;
- 6) Blanchiment conventionnel au peroxyde (3%) sans ultrason à 12% consistance

B) DTPA/US (DTPA en post-addition aux ultrasons)

- 1) Prétraitement au DTPA (0,2%) de la pâte mère TMP à 4% consistance;
- 2) Lavage et filtration de la pâte à 20% consistance;
- 3) Traitement ultrasonique des 19 essais à 1,5% consistance;
- 4) Ajout de DTPA (0,2%) à la pâte diluée provenant du prétraitement ultrasonique (1,5% consistance);
- 5) Filtration/Lavage avec 1 L d'eau déminéralisée et Filtration finale à 20% consistance;
- 6) Blanchiment conventionnel au peroxyde (3%) sans ultrason à 12% consistance.

2.2 Blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène

La liqueur de blanchiment est composée de 3,00 % de Na_2SiO_3 , une concentration de 2,4 % NaOH et d'une concentration en H_2O_2 de 3% [13]. La liqueur a été préparée dans

un bécher et les réactifs ont été ajoutés dans l'ordre suivant : Na_2SiO_3 , eau, NaOH et H_2O_2 . On mélange dans un sac de polyéthylène les quatre ingrédients pendant 2 minutes puis on détermine le pH de la suspension, celui-ci se situe aux environs de 11. On préchauffe notre pâte dans un four micro-onde pendant 28 secondes afin que la pâte soit à 70 °C. On introduit par la suite le sac de pâte dans un bain d'eau à 70°C pendant 3 heures. Une fois le temps de réaction écoulé, on récupère la liqueur de blanchiment pour déterminer le peroxyde résiduel par pressage de la suspension fibreuse.

Ensuite, la pâte a été diluée à une consistance de 1 % pour subir l'étape de neutralisation au métabisulfite de sodium. Cette étape est nécessaire pour éliminer le H_2O_2 résiduel et l'alcalinité de la pâte. Le pH a été abaissé aux environs de 5,5 et la pâte a été épaissie sur un filtre Büchner (papier filtre de grade 202, WATMAN INC. 100 circles). Suite à l'épaississement de la pâte prétraitée 2,5 grammes sec sont utilisés pour effectuer des analyses et 8 grammes sec de pâte pour produire les formettes standards (Figure 2.2).



Figure 2.2 : Bain thermostaté pour le blanchiment des pâtes

2.3 Préparation des formettes

Des feuilles de 4 grammes de pâte sèche ont été fabriquées sur formette anglaise afin de déterminer la blancheur des échantillons. La méthode utilisée pour la confection des feuilles est la C.5 de PAPTAC (Pulp And Paper Technical Association of Canada) standard testing methods C5 [23]. Une fois que notre pâte a été épaissie, on ajoute 2 litres d'eau puis on l'introduit dans un désintégrateur pendant 5 minutes. Après ce

séjour dans le désintégrateur la suspension fibreuse est introduite dans une formette anglaise. Les formettes sont par la suite pressées pour enlever un maximum d'eau (Figure 2.3) et séchées pendant une nuit dans une salle à température et humidité contrôlées (23°C et 50 % d'humidité) [24].



Figure 2.3: Désintégrateur, appareil à formettes et presse.

2.4 Détermination du niveau de blancheur

Le niveau de blancheur des formettes est réalisé selon la méthode PAPTAC standard testing methods E1 [25]. La figure 2.4 montre l'appareil Technidyne Colortouch PC (modèle CTP-ISO), utilisé pour déterminer le niveau de blancheur.



Figure 2.4: Appareil Technidyne.

L'appareil nous permet de mesurer le facteur de réflectance directionnelle à une longueur d'onde de 457 nm d'un échantillon. Il s'agit de l'angle de la lumière diffuse (ou incidente) réfléchi par la surface spécifique du papier (Figure 2.5). Nous effectuons 5 mesures de blancheur sur deux feuilles de 4 grammes afin d'obtenir une moyenne. Grâce à cette méthode, nous obtenons un pourcentage de blancheur ISO de notre échantillon, compris entre le noir (0%) et le blanc (100%). L'appareil mesure également trois autres variables, L^* , étant la luminosité compris entre 0 et 100% et a^* et b^* étant les coordonnées de couleur CIE LAB.

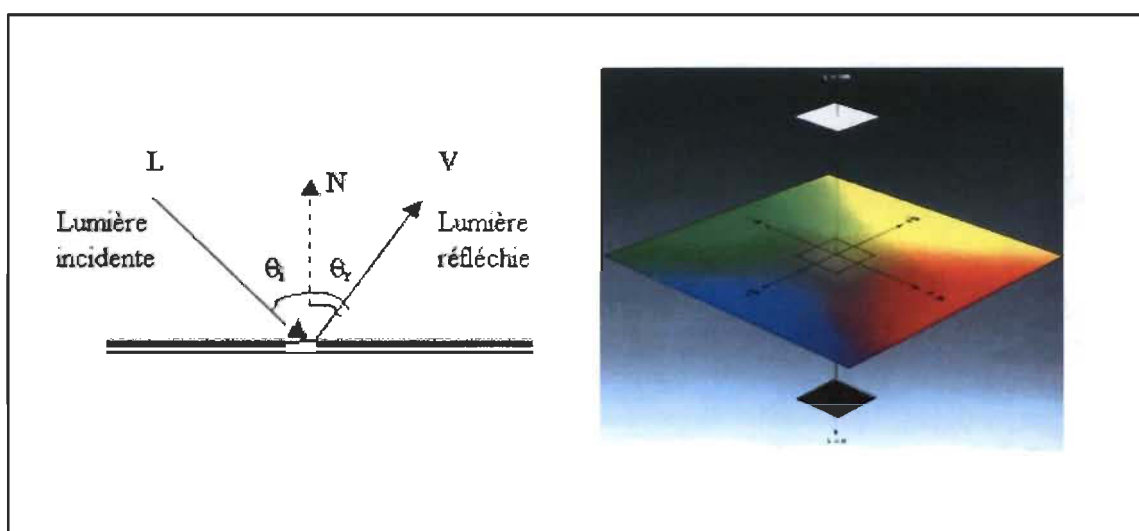


Figure 2.5: Principe de la réflectance et coordonnées de couleur CIE LAB.

La valeur positive de a^* correspond à la couleur rouge, celle négative correspond au vert. Pour la variable b^* , la valeur positive correspond à la couleur jaune et la valeur négative correspond à la couleur bleu. Plus il y aura de groupements chromophores actifs dans la pâte, plus la valeur de b^* va être élevée et la pâte va tendre vers la couleur jaune.

2.5 Dosage du peroxyde résiduel

De la liqueur résiduelle est prélevée à partir de la pâte blanchie non neutralisée. Une concentration résiduelle est importante après le blanchiment (entre 10 et 20% de la

concentration initiale), cela permet de s'assurer que la concentration initiale était suffisante pour maximiser la réaction de blanchiment et éviter le noircissement de la pâte qui peut être occasionné par le milieu alcalin. Une surconsommation en peroxyde peut signifier la présence de métaux ou de matières extractibles qui le décomposent, limitant ainsi la réaction de blanchiment. La figure 2.6 représente le montage ainsi que les proportions utilisées pour le dosage du peroxyde résiduel.

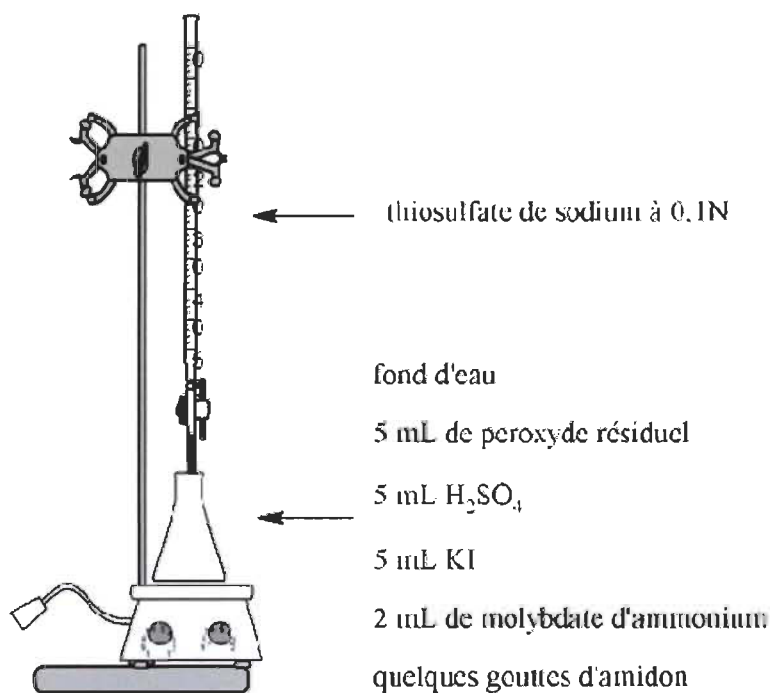
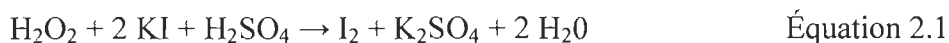


Figure 2.6: Dosage du peroxyde résiduel.

La concentration de peroxyde résiduel est obtenue par titrage iodométrique, une quantité de peroxyde réagit quantitativement avec l'iodure de potassium (KI à 10%) d'une solution acide (H₂SO₄ à 20%) en présence de molybdate d'ammonium ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O à 3%) comme catalyseur selon l'équation 2.1 :



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) selon l'équation 2.2 :



Pour le dosage, on prélève 5 mL de notre liqueur de blanchiment, on y ajoute 5 mL de H_2SO_4 , 5 mL de KI, 2 mL de molybdate d'ammonium et quelques gouttes d'amidon (la solution devient bleu grâce à l'indicateur coloré) et on titre avec une solution standard de thiosulfate de sodium jusqu'au changement de couleur du bleu au transparent. La teneur en peroxyde de la liqueur de blanchiment est exprimée en grammes par litres de H_2O_2 (Équation 2.3).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] (\%) = [V_{\text{thio}} * 0,17 * ((100 - \text{consistance}) / \text{consistance})] / V_{\text{aliquot}} \quad \text{Équation 2.3}$$

2.6 Extraction à l'acétone (ASE-350)

Les matières extractibles qui représentent environ 1 à 5% de la masse du bois consomment une partie du peroxyde durant le blanchiment, un prétraitement de la pâte pour enlever les matières extractibles par solubilisation peut permettre d'améliorer les possibilités de gain de blancheur et de réduire la consommation de peroxyde. Le blanchiment au peroxyde conduit à une réduction des matières extractibles [7], il favorise la dissolution des acides gras et résiniques.

Pour évaluer l'effet des matières extractibles sur le blanchiment et leur effet sur la consommation de peroxyde nous avons effectué des extractions à l'acétone sur les pâtes thermomécaniques non blanchies et blanchies. L'appareil utilisé est l'ASE-350 (Figure 2.7) pour des échantillons solides de 2 grammes sec.

L'appareil utilise une combinaison d'élévation de la température et de pression avec un solvant pour accroître l'efficacité d'extraction, dans notre cas nous avons utilisé l'acétone comme solvant d'extraction. Une fois l'extraction effectuée, le solvant est évaporé à l'air libre puis le support est pesé pour en déterminer la teneur en extractibles tel que représenté par l'équation 2.4 :

$$\% \text{ d'extractibles} = (m_{\text{après ASE}} / m_{\text{sèche}}) * 100 \quad \text{Équation 2.4}$$



Figure 2.7 : Extracteur ASE-350

2.7 Détermination du carbone organique total.

L'analyse du carbone organique total (COT) a été effectuée avec l'appareil TOC Vcph du fabricant Shimadzu (Figure 2.8).



Figure 2.8 : Appareil pour déterminer le COT

Les échantillons que nous avons analysés proviennent des filtrats obtenus après prétraitement et après blanchiment. Nous les avons centrifugés pendant quelques minutes, puis nous avons filtré le liquide grâce à un papier filtre de 0,45 microns.

Ensuite, dans une fiole jaugée de 25 mL, nous avons ajouté 1 mL d'acide phosphorique à 10%, avec 1 mL de notre solution que nous avons complété avec de l'eau pure pour éviter tout risque de contamination par du carbone organique. L'analyse du carbone totale dans un échantillon s'effectue par une oxydation de la matière organique dans un processus catalytique (catalyseur de platine) pour transformer la totalité de l'oxydation de la matière organique en CO_2 (Figure 2.9). Celle-ci se produit selon cinq étapes :

- 1) Arrivée d'un mélange gaz-air
- 2) Augmentation de la température du four jusqu'à 720°C
- 3) Injection
- 4) Oxydation de la matière organique sous atmosphère oxydante avec un catalyseur de platine pour la transformer en CO_2
- 5) CO_2 est détecté par infrarouge et quantifié selon une courbe de calibration préalablement établie.

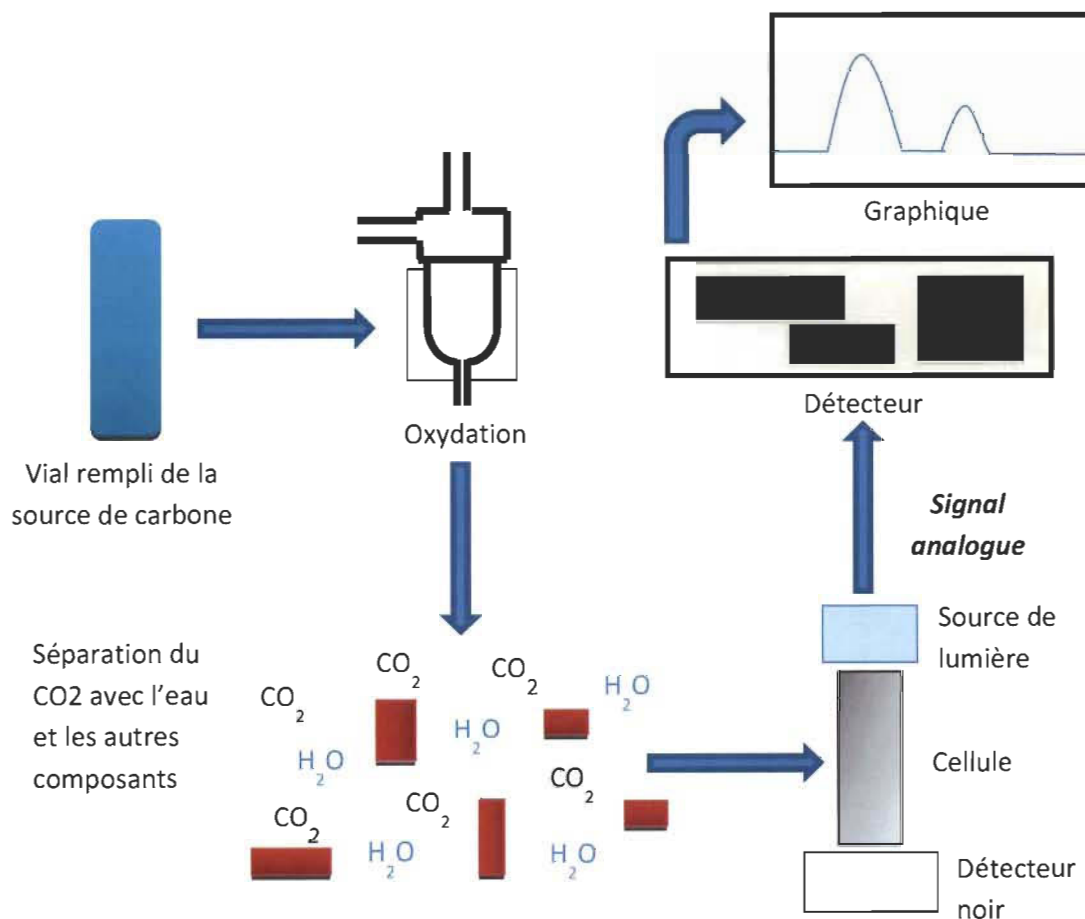


Figure 2.9: Principe de fonctionnement du COT.

2.8 Détermination des ions métalliques

L'analyse des métaux a été effectuée sur un appareil ICP de modèle 43000DV de la compagnie Perkin-Elmer (Figure 2.10). Le principe de cet appareil repose sur la spectrométrie d'émission atomique à plasma (SEAP). Il s'agit d'une technique analytique nouvelle qui permet de déterminer presque tous les métaux et quelques métalloïdes, qu'ils soient présents en tant qu'éléments majeurs ou mineurs, ou à l'état de trace. Chaque métal produit, après excitation, un ensemble caractéristique de couleurs, c'est-à-dire un spectre. Les différentes couleurs qui apparaissent correspondent ainsi à différentes longueurs d'ondes. La mesure des longueurs d'ondes des raies dans le spectre d'émission constitue un moyen efficace d'identification des éléments (analyse qualitative) et l'intensité d'émission varie en fonction de la concentration de l'élément et permet l'analyse quantitative. Il faut toutefois procéder à un étalonnage préalable de l'appareil avant analyse.

Les courbes d'étalonnages sont obtenues par la mesure de l'intensité nette émise à une longueur caractéristique de l'analyte. La concentration des échantillons inconnus est alors déterminée par interpolation sur la courbe d'étalonnage. Pour déterminer la teneur en métaux dans les pâtes via l'ICP il faut au préalable réaliser une digestion acide des pâtes.



Figure 2.10 : Appareil de détermination des métaux (ICP)

2.9 Digestion acide des pâtes

Afin de déterminer le taux de cendres nous déposons nos pâtes dans un four à cendre à 575°C pendant 8 heures. Une fois les cendres obtenues, on ajoute 5 mL de HCl à 50%. On chauffe sur une plaque chauffante pendant quelques minutes puis on ajoute à nouveau 5 mL de HCl à 50%. On ajoute ensuite 10 mL de HCl 50%, on fait chauffer la solution durant 5 minutes puis on filtre sur du papier Whatman Ashless 541. On récupère le filtrat dans un ballon de 50 mL et on le complète avec de l'eau déminéralisée.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1 Traitement ultrasonique des pâtes sans agent séquestrant

Tel que décrit dans le précédent chapitre, la pâte thermomécanique a été prétraitée avec l'agent séquestrant DTPA puis filtrée et prétraitée en présence d'ultrasons et de DTPA selon les 22 conditions présentées dans le tableau 2.1. Trois générateurs, 40, 68 et 170 kHz ont été utilisés à des puissances et des temps de réaction différents. Compte tenu que les phases de raréfaction sont longues à une fréquence de 40 kHz, nous supposons que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène sera avantageux. La figure 3.1 présente globalement notre cheminement expérimental.

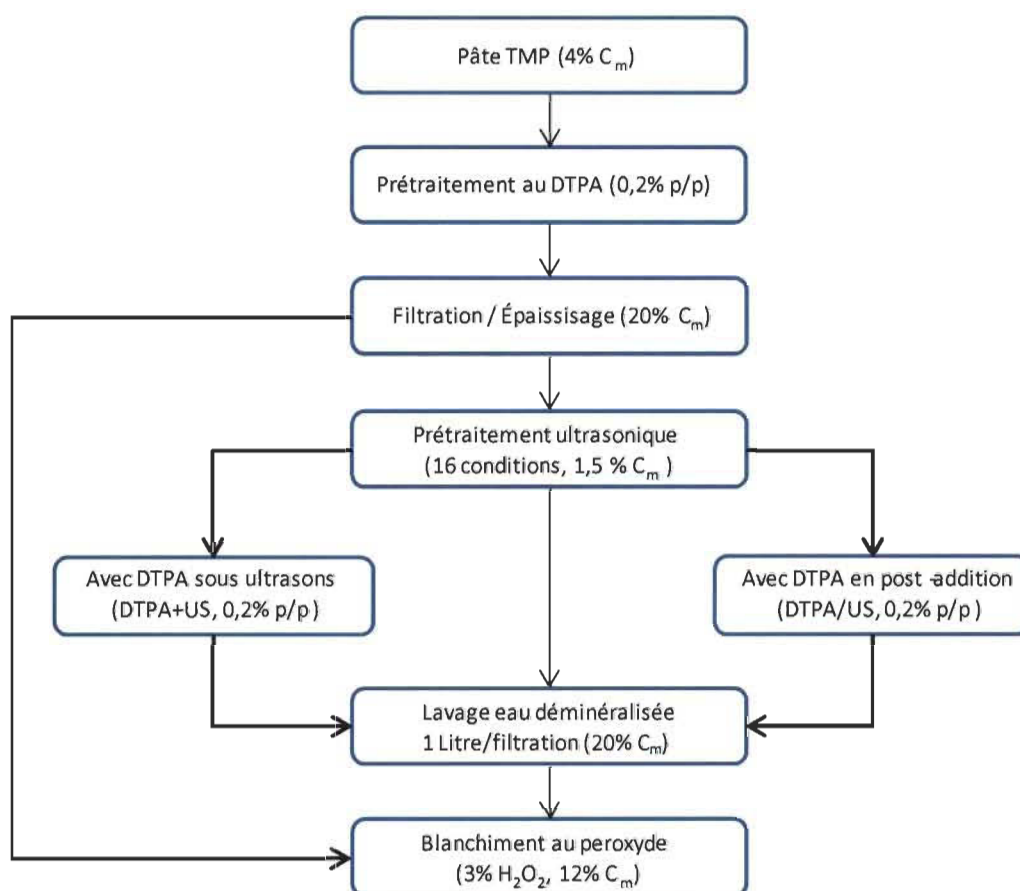


Figure 3.1 : Cheminement expérimental du projet

3.2 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène

3.2.1 Niveau de blancheur après traitement ultrasonique

Les niveaux de blancheur que nous avons obtenus pour chacun de nos échantillons après un blanchiment conventionnel (sans ultrason) au peroxyde sont présentés à la figure 3.2. La pâte thermomécanique a subi un prétraitement conventionnel avec une concentration de 0,2% DTPA avant que l'on procède aux différents traitements ultrasoniques sauf pour la pâte de référence. Le tableau 2.1 présenté à la section 2.1 montre en détail les conditions de traitement ultrasonique de la pâte thermomécanique utilisée. Les étapes présentées ci-dessous montrent notre cheminement expérimental utilisé dans les sections 3.2 et 3.3 :

- 1) Prétraitement au DTPA (0,2%) de la pâte TMP
- 2) Lavage et filtration de la pâte
- 3) Traitement
 - a. Ultrasonique : 19 essais
 - b. Sans ultrason : 3 essais
- 4) Blanchiment conventionnel au peroxyde (3%) sans ultrason

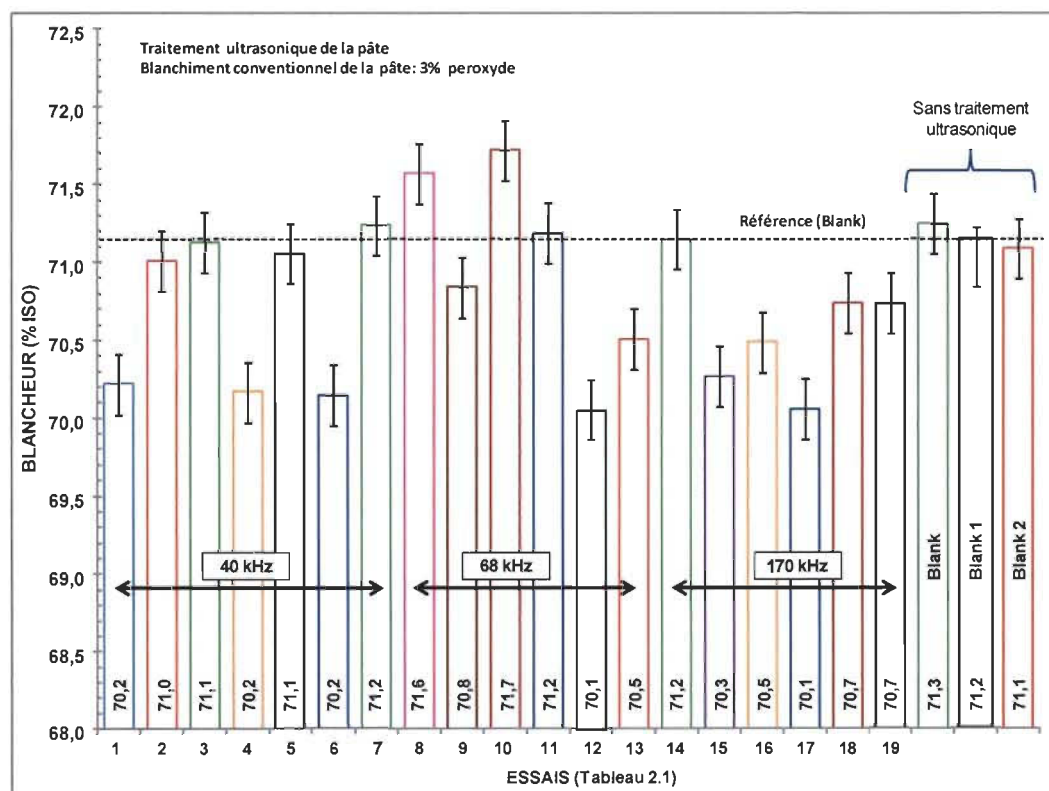


Figure 3.2: Niveaux de blancheur des 22 essais.

Les niveaux de blancheur de notre pâte thermomécanique de référence (sans traitement ultrasonique) se situaient à 71,2% ISO. Nous pouvons constater que les deux conditions de prétraitement qui nous donnent les meilleurs résultats du point de vue blancheur sont l'essai #10 avec un prétraitement à 1000 watts pendant 10 minutes à une fréquence de 68 kHz (71,7 %ISO) et l'essai #8 avec un prétraitement à 250 watts pendant 40 minutes à une fréquence de 68 kHz (71,6 %ISO).

Les résultats obtenus nous montrent respectivement des gains de 0,5 et de 0,4% ISO, les résultats ne sont pas élevés mais représentent une certaine amélioration puisqu'il ne s'agit que d'un traitement ultrasonique visant à ouvrir les fibres pour permettre une meilleure efficacité du peroxyde. Contrairement à nos attentes le générateur de 68 kHz est le plus efficace pour accroître le niveau de blancheur. Car selon la littérature à faible fréquence, la cavitation acoustique est plus importante [21] entraînant ainsi une augmentation du nombre de bulles générées et par conséquent une décomposition de l'eau en radicaux hydroxyles plus importante. Nous nous attendions à obtenir des niveaux de blancheur plus élevés avec le générateur de 40 kHz.

Toutefois, si on fait l'analyse de tous nos résultats avec la fréquence de 68 kHz, nous pouvons constater que la puissance et le temps du prétraitement ont une influence sur le niveau de blancheur. Selon nos résultats, nous pouvons donc appliquer une puissance maximum (1000 watts) avec un temps réduit (10 minutes) ou une faible puissance (250 watts) et un temps de prétraitement plus élevé (40 minutes) pour obtenir sensiblement le même résultat. Même si nous obtenons notre meilleur résultat avec 1000 watts pour l'essai #10, on remarque que l'essai #12 (1000 W/40 min/68 kHz) donne le niveau de blancheur le plus bas malgré que l'on soit à la même fréquence.

Pour expliquer cette baisse importante du niveau de blancheur (1,7 % ISO) nous émettons l'hypothèse que la sonolyse de l'eau engendrant des radicaux libres peut convertir certaines substances extractibles en groupements colorés ou permet l'augmentation de certaines matières extractibles à la surface des fibres, ces deux phénomènes pouvant engendrer une réduction du niveau de blancheur.

Parmi les essais de traitement ultrasonique à la fréquence de 40 kHz, nous pouvons constater que 4 essais donnent des niveaux de blancheur similaires à la pâte de référence sans ultrason, l'essai #2 (1000 W/10 min/40 kHz), l'essai #3 (1000 W/40 min/40 kHz), l'essai #5 (250 W/40 min/40 kHz) et l'essai #7 (625 W/25 min/40 kHz) ont des niveaux de blancheur respectivement de 71,0 ; 71,1 ; 71,1 et de 71,2 % ISO.

Pour les autres essais de traitement (#1, #4, #6) les résultats nous montrent une diminution de 1,0 % ISO du niveau de blancheur comparativement à la pâte de référence (71,2 % ISO) sans ultrason, cette diminution d'un point est attribuable au temps de rétention qui est inférieur à 40 minutes (10 et 25 minutes).

Dans le domaine ultrasonore, les fréquences supérieures à 100 kHz sont considérées comme de haute fréquence, dans le cadre de nos essais nous avons donc évalué l'effet de la fréquence de 170 kHz pour l'application recherchée. Nous pouvons constater que les essais #15, #16, #17, #18 et #19 possèdent des niveaux de blancheur inférieurs à la pâte de référence. Bien que l'ensemble des mécanismes ne soient pas totalement élucidés, il est couramment admis que dans l'eau les hautes fréquences ultrasonores sont à l'origine de nombreuses bulles de cavitation transitoire de plus faible diamètre, favorisant la production de radicaux hydroxyles [17].

Il est bien connu que la teneur en matières extractibles, en ions métalliques, en lignine et la formation de radicaux libres (HO° , HO_2° , ROO° et.) en présence de d'oxygène, de chaleur sont des sources de la réversion de blancheur dans les pâtes mécaniques [29]. Les résultats obtenus nous montrent que les radicaux induits par les microbulles et la chaleur générée par les ultrasons ont une incidence non négligeable sur la perte de blancheur.

3.2.2 Effet du traitement ultrasonique sur la coordonnée b^*

La figure 3.3 présente les résultats obtenus avec la coordonnée de couleur b^* . Cette coordonnée de couleur du système CIE LAB correspond au changement de couleur du bleu au jaune. Plus il y a de groupements chromophores présents dans la pâte, plus la

valeur de b^* va augmenter et se dirigera vers le jaune.

Tel qu'énoncé dans la section 3.2.1, la pâte thermomécanique a subi un prétraitement conventionnel avec une concentration de 0,2% DTPA avant que l'on procède aux différents traitements ultrasoniques et au blanchiment conventionnel.

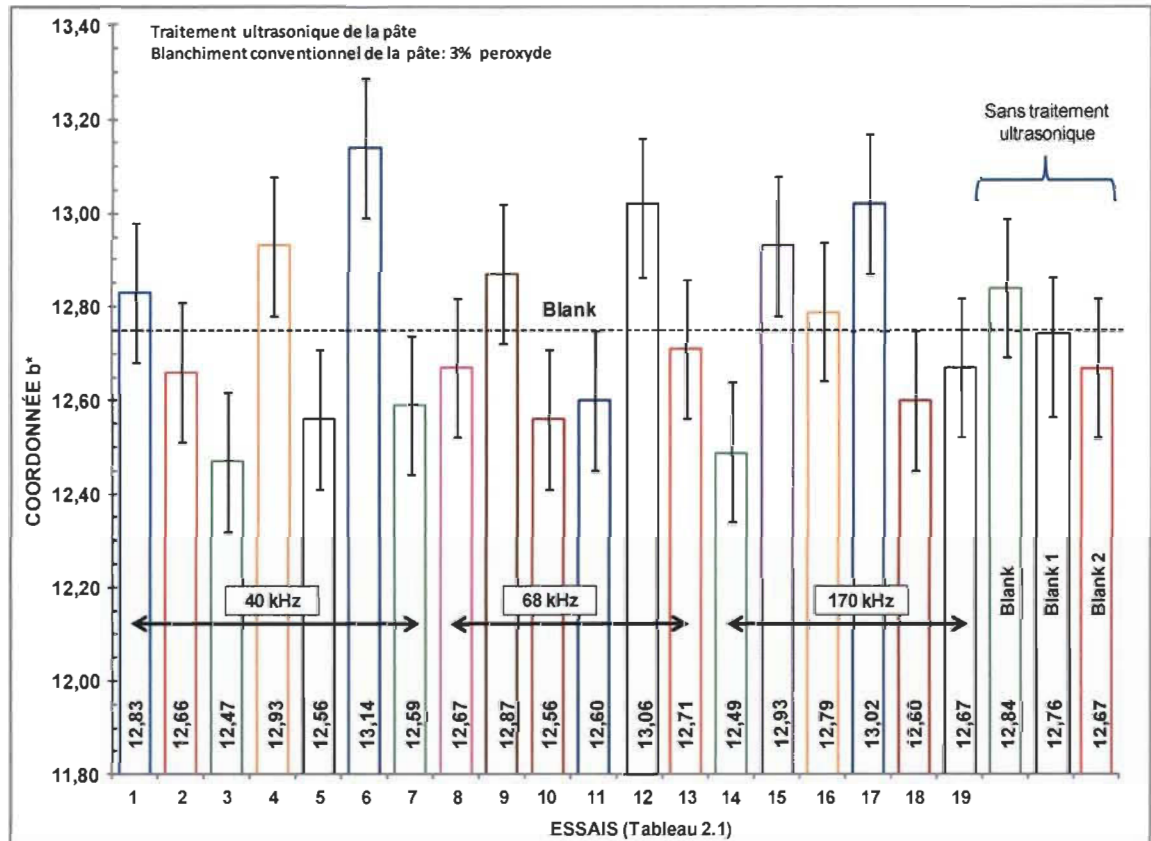


Figure 3.3: Coordonnée de couleur b^* des 22 essais.

Nous pouvons constater que dans certains de nos essais, la coordonnée b^* est inférieure à la pâte de référence. Si on compare les résultats de nos essais #1, #4, #6, #12, #15, et #17 (Tableau 3.1) en terme de coordonnée de couleur b^* et ceux obtenus avec le niveau de blancheur, l'augmentation de la coordonnée b^* nous confirme la diminution du niveau de blancheur observée pour ces essais.

Tableau 3.1 : Comparatif blancheur et coordonnée b*

Essais	Niveau de blancheur %ISO	Coordonnée b*
1	70,2	12,83
4	70,2	12,93
6	70,2	13,14
12	70,1	13,06
15	70,3	12,93
17	70,1	13,02
Référence	71,2	12,76

3.3 Résultats des analyses chimiques

3.3.1 Peroxyde résiduel

La figure 3.4 illustre la concentration en peroxyde résiduel issu du blanchiment en fonction de la fréquence ultrasonique. Tous nos essais ont subi un prétraitement conventionnel avec une concentration de 0,2% DTPA avant que l'on procède aux différents traitements ultrasoniques et au blanchiment conventionnel. Pour nos essais sans traitement ultrasonique (pâte de référence) et suite à leur blanchiment conventionnel (conditions : tableau 2.1), nous avons retrouvé dans la liqueur résiduaire 0,52 % de peroxyde.

Si l'on compare nos résultats de consommation en peroxyde pour les trois fréquences étudiées, nous pouvons constater que pour la majorité de nos essais (#15, #16, #17, #18, #19) pour la fréquence 170 kHz, nous retrouvons une consommation en peroxyde supérieure à la pâte de référence, cet accroissement de la consommation est attribuable à l'augmentation des radicaux engendrés par cette haute fréquence [16].

Pour la fréquence de 40 kHz, sauf pour les essais #2 (1000 W/10 min/40 kHz) et #6 (625 W/25 min/40 kHz), nous pouvons considérer que la consommation de peroxyde est similaire au blanchiment conventionnel. En ce qui concerne la fréquence de 68 kHz, on constate que pour la moitié de nos essais #9 (625 W/25 min/68 kHz), #12 (1000 W/40 min/68 kHz), #13 (625 W/25 min/68 kHz)) la consommation est supérieure. Pour les

essais #8 (250 W/40 min/68 kHz) et #11 (250 W/10 min/68 kHz) nous pouvons considérer que la consommation est légèrement inférieure à la pâte de référence.

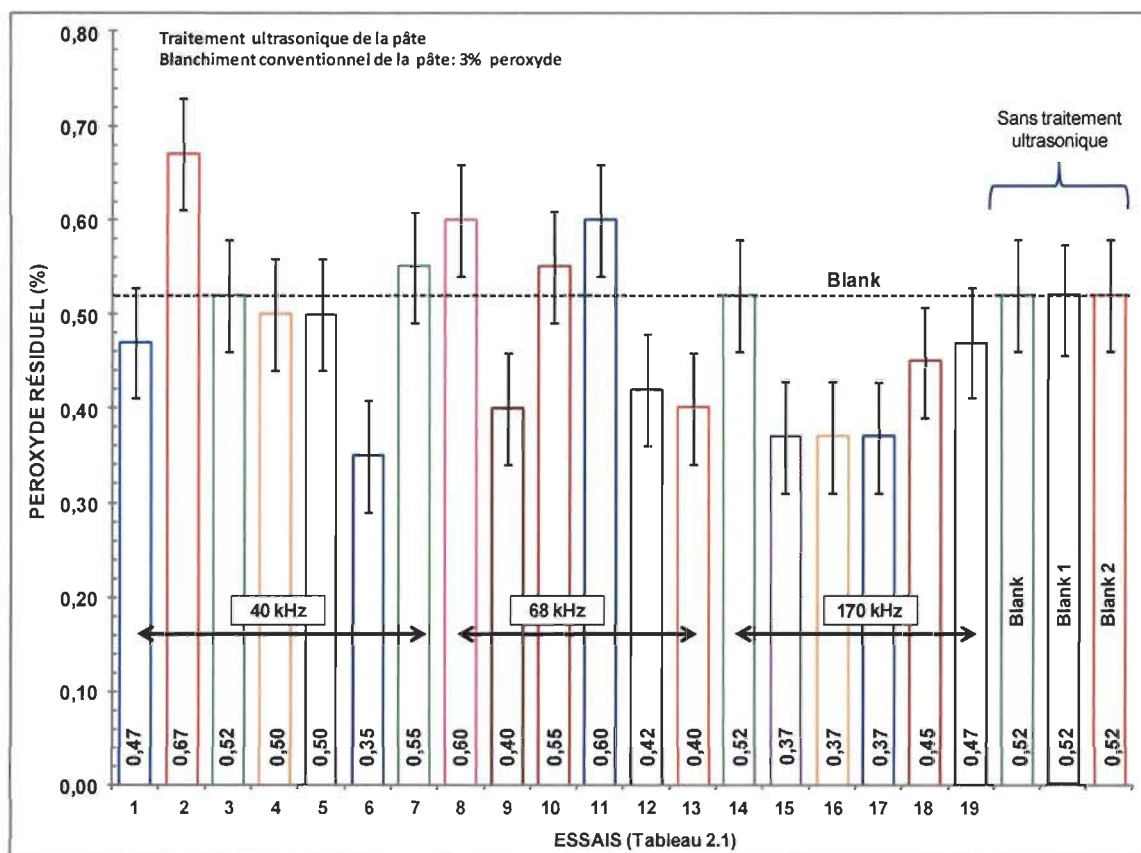


Figure 3.4: Concentration de peroxyde résiduel dans les 22 essais.

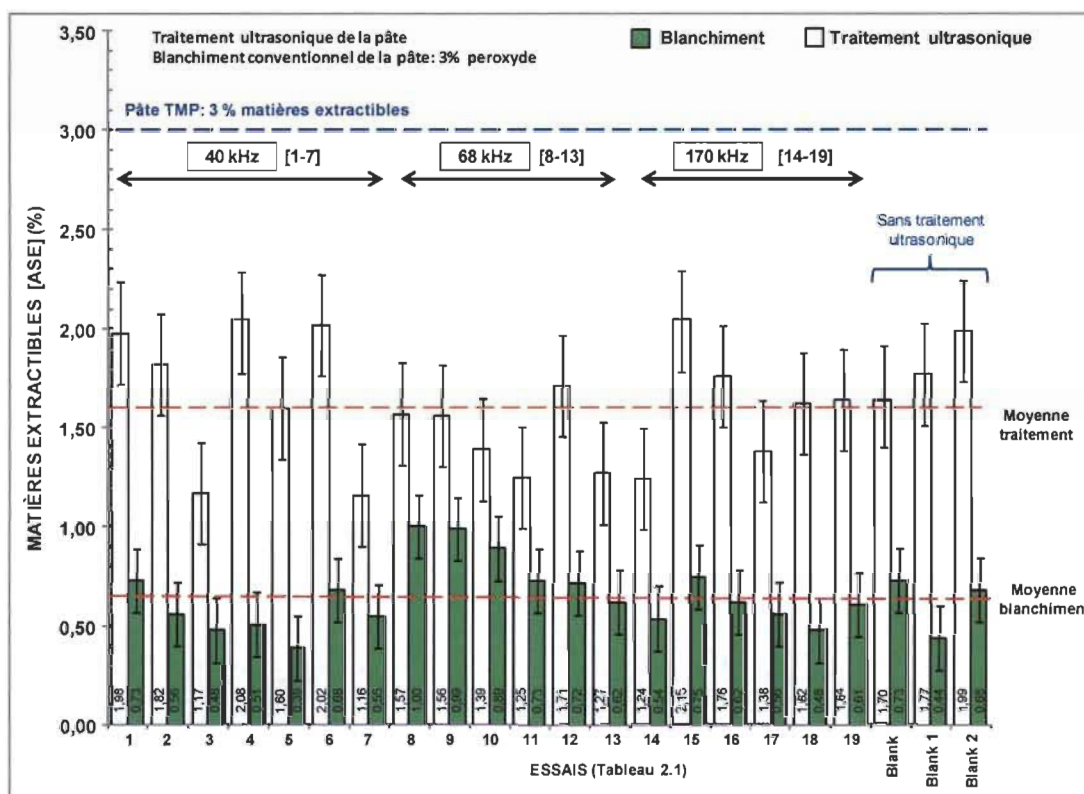
Pour toutes les fréquences, plus le temps d'exposition aux ultrasons de la fibre avant le blanchiment est élevé plus le peroxyde est consommé. Cela signifie que le peroxyde a été transformé en radicaux libres ou que les matières extractibles ont consommées partiellement le peroxyde. Le tableau 3.2 présente un comparatif des essais ayant une blancheur plus faible que la pâte de référence et le peroxyde résiduel. Ces résultats nous confirment que le peroxyde n'a pas été utilisé uniquement pour le blanchiment de notre pâte puisqu'une blancheur plus faible engendre une consommation plus élevée en peroxyde. En analysant l'ensemble de nos résultats concernant le peroxyde résiduel, on peut conclure que le peroxyde d'hydrogène a été moins consommé suite au traitement ultrasonique de la fibre aux fréquences de 40 kHz (essai #2) et de 68 kHz (essais #8 et #11).

Tableau 3.2 : Comparatif blancheur et peroxyde résiduel

Essais	Niveau de blancheur % ISO	Peroxyde résiduel, %
6	70,2	0,35
12	69,5	0,42
15	70,3	0,37
17	70,1	0,37
Référence	71,2	0,52

3.3.2 Extraction à l'acétone

La figure 3.5 montre les résultats obtenus lors de l'extraction à l'acétone des pâtes après leur prétraitement conventionnel (0,2% DTPA), leur traitement ultrasonique et leur blanchiment (3% peroxyde). Le contenu initial en matières extractibles pour la pâte thermomécanique était de 3,00% sans la présence d'ultrason.

**Figure 3.5: Extraction à l'acétone dans les 22 essais.**

Pour chacun des essais (traitement ultrasonique, blanchiment conventionnel), nous avons déterminé la teneur en matières extractibles. Nous pouvons constater que la teneur

moyenne en matières extractibles de la pâte sans ultrason est de 1,82% et que la pâte traitée aux ultrasons (40 kHz, 68 kHz, 170 kHz) montre une teneur moyenne en matières extractibles de 1,59%. Les ultrasons sont reconnus pour faciliter l'extraction des matières extractibles (résines, des monosaccharides, des triglycérides etc.) de la pâte encore soluble en milieu aqueux et également des ions métalliques liés à ces matières [26].

En ce qui concerne le blanchiment conventionnel des pâtes, nous pouvons constater que dans la majorité de nos essais la teneur en matières extractibles est très similaire à la pâte blanchie sans ultrason (0,62%). Cette diminution de la teneur en matières extractibles est normale puisque le blanchiment s'est effectué en milieu alcalin. Les acides gras, les acides résiniques, les esters d'acides gras, les triglycérides ont été extraits. Dans les conditions étudiées, les ultrasons ont un effet minime sur l'extraction du procédé de blanchiment, le milieu alcalin est le principal paramètre. D'un point de vue énergétique, la fréquence de 40 kHz, une faible puissance (250 watts) et un temps de rétention de 25 minutes sont les conditions à appliquer afin de réduire la quantité de matières extractibles. Dans la majorité des cas où la teneur en matières extractibles excède la valeur de la pâte de référence, la fréquence joue un rôle (tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Comparatif matières extractibles et fréquence

Essais	Matières extractibles %	Puissance watts	Temps minutes	Fréquence
1	1,98	250	10	40
2	1,82	1000	10	40
4	2,08	625	25	40
6	2,02	625	25	40
15	2,15	625	25	170
16	1,76	250	40	170
Référence	1,82			

3.3.3 Détermination du carbone organique total

La figure 3.6 montre les résultats de la concentration de carbone organique totale (COT) présent dans le filtrat récupéré au cours de l'épaississage des pâtes après le traitement

ultrasonique et le blanchiment conventionnel au peroxyde. Les résultats obtenus concernant la teneur en carbone total pour les pâtes traitées aux ultrasons sont tous similaires (~46 ppm) quelque soient la fréquence utilisée. En effet, on introduit seulement de l'eau avec la pâte donc lors de l'épaississage il y a peu de carbone qui passe en solution, comme dans le cas de la pâte de référence.

Le procédé de blanchiment génère des composés organiques et inorganiques qui se retrouvent dans les effluents. Il est donc tout à fait normal que l'on retrouve une teneur en carbone organique élevée dans le filtrat, une moyenne de 2037 ppm pour la pâte traitée aux ultrasons et de 1992 ± 306 ppm pour la pâte de référence (sans traitement ultrasonique).

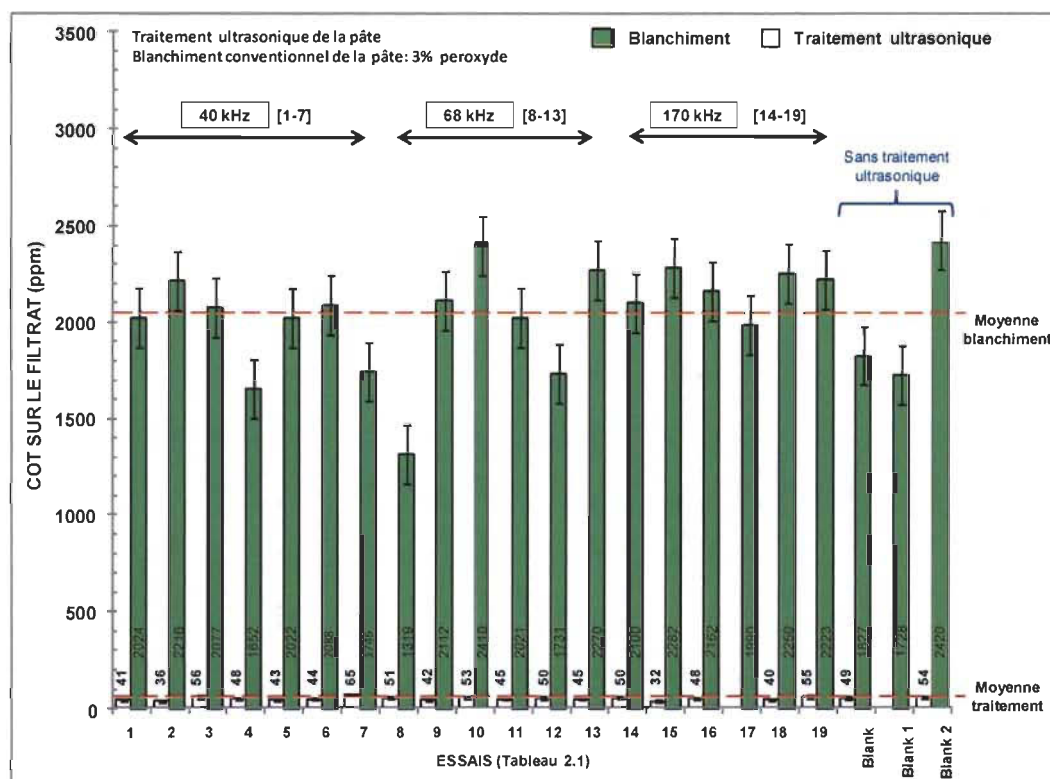


Figure 3.6: Carbone organique total dans les filtrats du traitement et du blanchiment.

Ces deux résultats sont similaires et contrairement à nos résultats d'extraction des matières extractibles dans la section précédente, nous ne pouvons conclure en ce qui concerne une fréquence prédominante. Une plus grande extraction de matières

extractibles engendre un effluent de lavage des pâtes plus chargé ce qui est le cas pour les pâtes blanchies.

3.3.4 Détermination des ions métalliques dans la pâte

Après chacun des traitements ultrasoniques et du blanchiment conventionnel, nous avons déterminé la teneur en ions métalliques de la pâte par ICP. Il est bien connu que lors de la décomposition du peroxyde, il y a formation d'oxygène qui entraîne le noircissement des pâtes. Cette décomposition est activée par la présence de métaux, notamment les métaux de transitions tels que le fer, le manganèse et le cuivre.

On retrouve majoritairement une concentration en manganèse (200 à 400 ppm) supérieure à celles du cuivre ou du fer (respectivement 0-10 ppm et 20-100 ppm) [4]. Ces métaux de transition ont différents états d'oxydation et sont donc capables de s'oxyder avec l'oxygène et de catalyser la décomposition du peroxyde en oxygène [27]. C'est sur ces derniers que nous avons porté notre attention.

Les figures 3.7, 3.8 et 3.9 montrent respectivement la quantité de cuivre, de fer et de manganèse présent dans les pâtes. Le constat général que l'on peut remarquer est que le cuivre est présent dans la pâte en faible quantité, de l'ordre moyen de 2,0 ppm pour la pâte traitée et de 2,8 ppm pour la pâte blanchie conventionnellement.

Les résultats obtenus sans traitement ultrasonique sont similaires. L'ensemble de nos essais ne nous permettent donc pas de déterminer une tendance pour l'une ou l'autre des fréquences appliquées puisque ceux-ci se retrouvent dans l'écart type.

La figure 3.8 représente la concentration de fer présent dans la pâte après le traitement ultrasonique et le blanchiment conventionnel. Les résultats de nos essais nous montrent que le traitement ultrasonique n'a pas d'effet sur la séquestration des ions Fe^{3+} , nous en retrouvons en moyenne 13 ppm. L'ensemble de nos essais ne nous permettent donc pas de déterminer une tendance pour l'une ou l'autre des fréquences appliquées puisque ceux-ci se retrouvent dans l'écart type comme dans le cas du cuivre nous retrouvons une concentration légèrement supérieure des ions ferreux dans la pâte après blanchiment

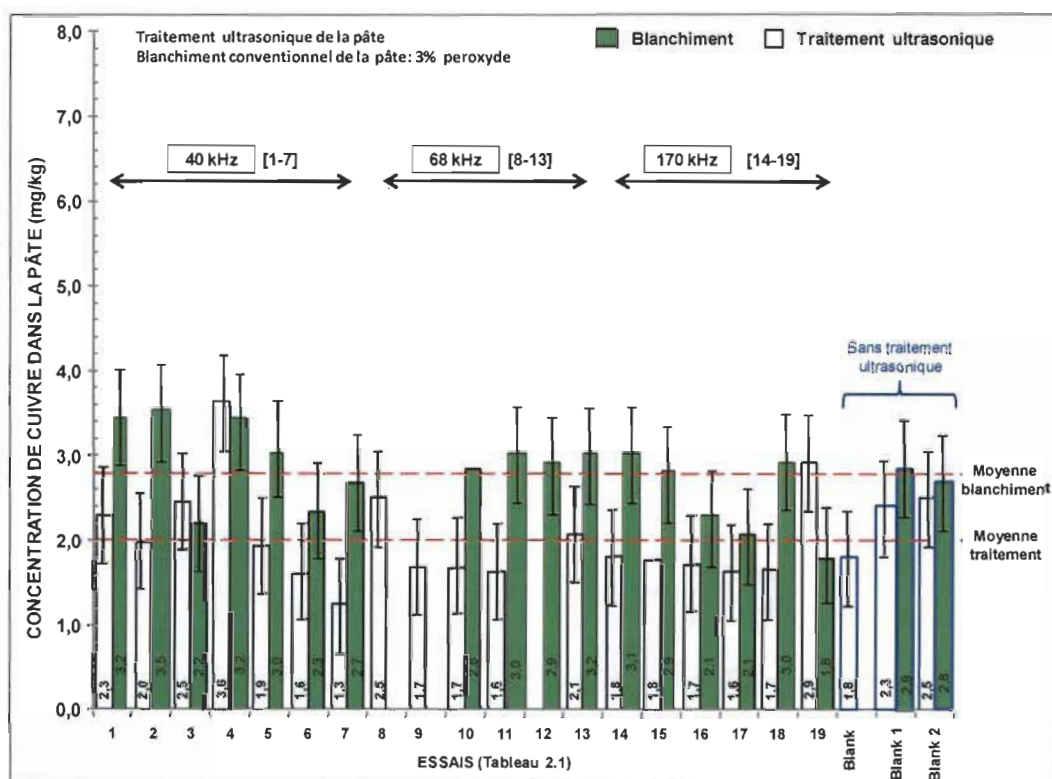


Figure 3.7: Concentration de cuivre dans la pâte traitée aux ultrasons et blanchie.

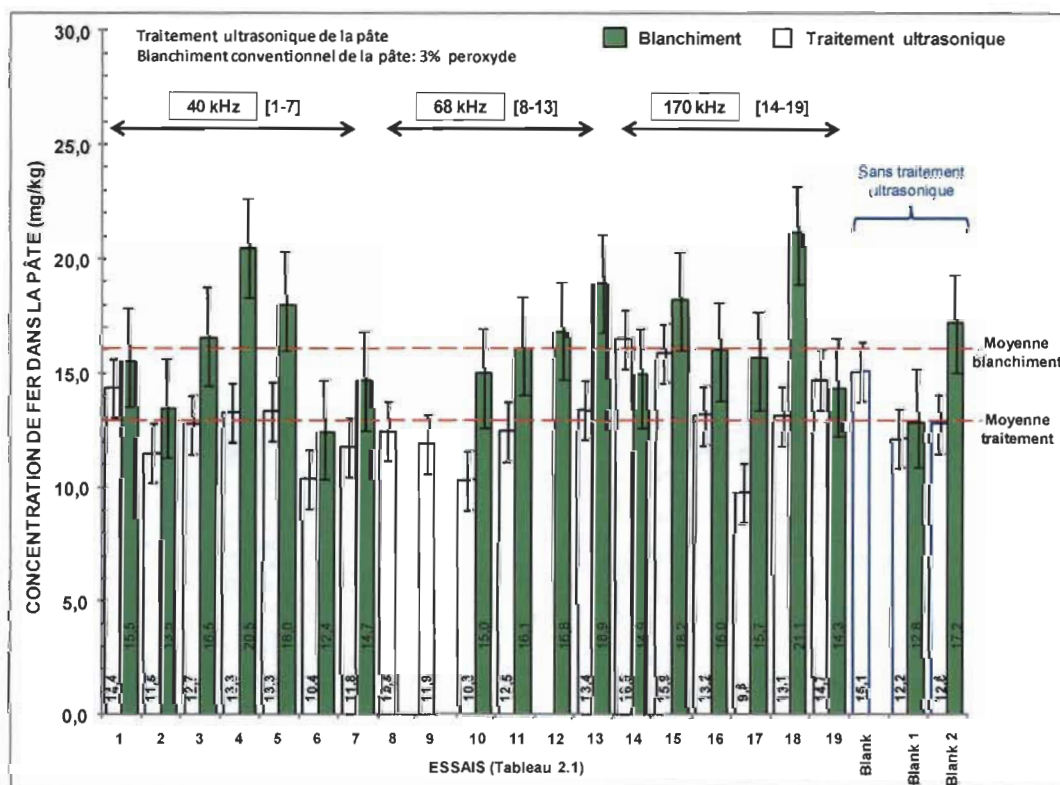


Figure 3.8: Concentration de fer dans la pâte traitée aux ultrasons et blanchie.

La figure 3.9 illustre la concentration de manganèse présent dans notre pâte traitée aux ultrasons et blanchie conventionnellement au peroxyde. Le manganèse est un ion en très forte concentration dans la pâte thermomécanique de référence (sans ultrason) (43 mg/kg) contrairement au cuivre (2 mg/kg) et au fer (13 mg/kg). Après le traitement ultrasonique de la pâte, le manganèse se retrouve à une concentration approximative de 42 mg/kg quelque soit la fréquence, la puissance et le temps appliqué. Après le blanchiment la concentration en manganèse chute de moitié à 17 mg/kg.

Comme dans le cas du cuivre et du fer, nous ne pouvons déceler une influence significative des ultrasons sur la séquestration des ions métalliques. Contrairement au Fe^{3+} et au Cu^{2+} , nous pouvons remarquer que la concentration de Mn^{2+} dans la pâte a diminué avec le blanchiment.

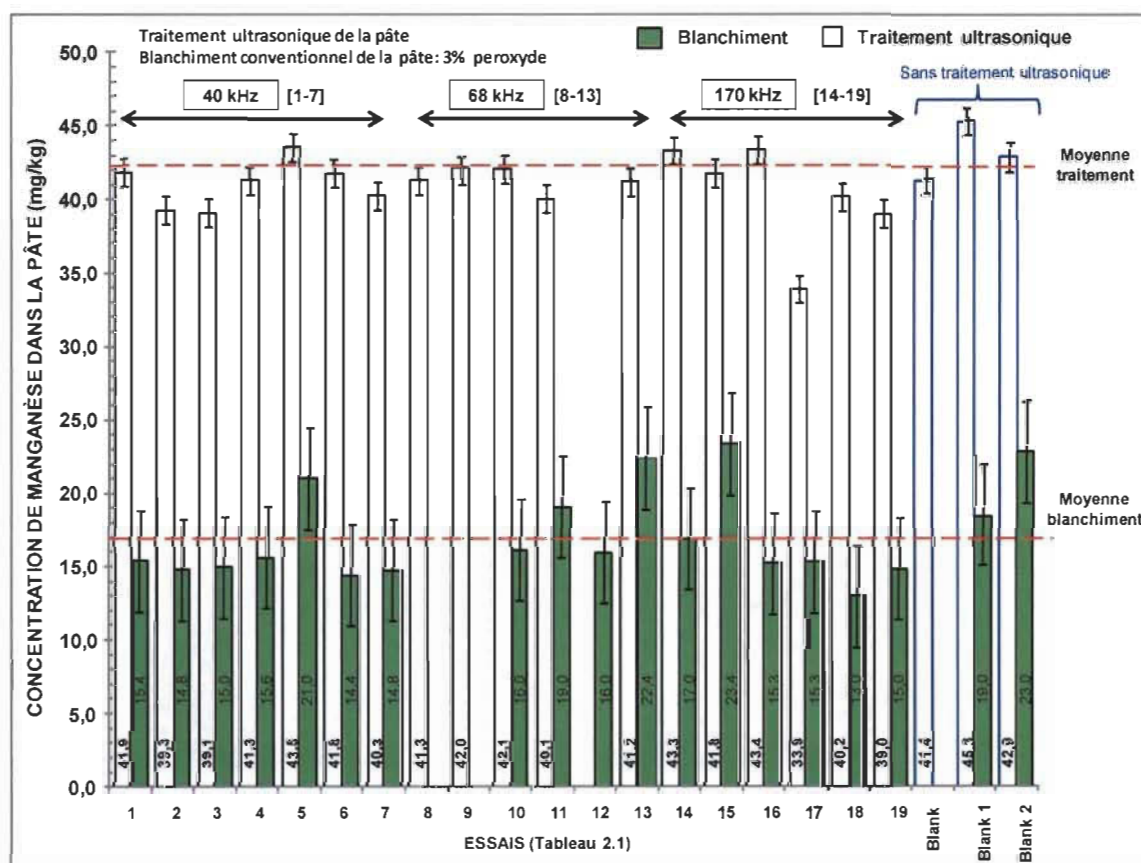


Figure 3.9: Concentration de manganèse dans la pâte traitée aux ultrasons et blanchie.

3.4 Analyses complémentaires avec ajout supplémentaire de DTPA

Après une analyse des résultats présentés dans les figures 3.7, 3.8 et 3.9 nous pouvons constater que le traitement ultrasonique de la pâte avant le blanchiment conventionnel au peroxyde n'a pas eu les effets significatifs escomptés sur la séquestration des ions métalliques et que le traitement ultrasonique a peu d'influence sur le blanchiment (figure 3.2). En supposant que les concentrations résiduelles de fer, du cuivre et du manganèse après le traitement ultrasonique ont encore un effet sur le peroxyde et réduisent son efficacité, nous avons envisagé la possibilité d'un ajout supplémentaire de 0,2% DTPA. Les deux processus étudiés sont un traitement combiné Ultrason + DTPA [US + DTPA] et un ajout de DTPA en post-addition aux ultrasons [US/DTPA]. Les étapes présentées ci-dessous montrent notre cheminement expérimental (section 2.1) utilisé dans les essais préconisés pour déterminer l'impact de la présence des métaux :

1) *US + DTPA (traitement combiné)*

- 2) Prétraitement au DTPA (0,2%) de la pâte TMP
- 3) Lavage et filtration de la pâte
- 4) Ajout de DTPA (0,2%) à la pâte diluée (1,5% consistance)
- 5) Traitement ultrasonique des 19 essais (Présence de DTPA)
- 6) Filtration/Lavage/Filtration
- 7) Blanchiment conventionnel au peroxyde (3%) sans ultrason

2) *US/DTPA (DTPA en post-addition aux ultrasons)*

- 1) Prétraitement au DTPA (0,2%) de la pâte TMP
- 2) Lavage et filtration de la pâte
- 3) Traitement ultrasonique des 19 essais à 1,5% consistance
- 4) Ajout de DTPA (0,2%) à la pâte diluée provenant du traitement ultrasonique
- 5) Filtration/Lavage/Filtration
- 6) Blanchiment conventionnel au peroxyde (3%) sans ultrason

Afin de vérifier l'efficacité des deux procédés de séquestration proposés, nous avons utilisé trois traitements ultrasoniques de notre étude préliminaire :

- 1) Essai #10 (1000 W/10 min/68 kHz), cet essai est considéré comme le meilleur
- 2) Essai #17 (1000 W/40 min/170 kHz)
- 3) Essai #4 (625 W/25 min/40 kHz)

La figure 3.10 représente schématiquement les essais qui nous permettront de vérifier nos hypothèses. Afin de caractériser les trois essais, nous avons évalué le niveau de blancheur et l'efficacité d'enlèvement des métaux cuivre, fer et manganèse par le traitement. Globalement 4% de DTPA ont donc été appliqués à la pâte pour chacun des essais.

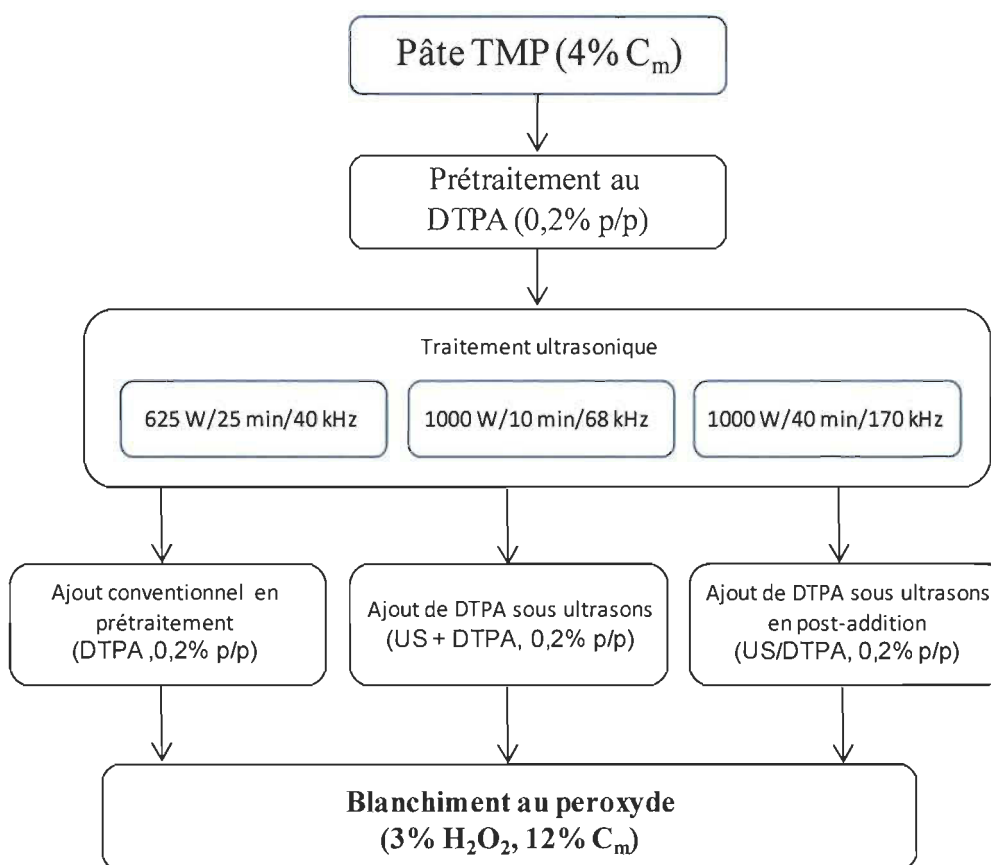


Figure 3.10 : Représentation schématique de nos essais préliminaires

3.4.1 Détermination du niveau de blancheur

La figure 3.11 compare les niveaux de blancheurs obtenus avec un traitement ultrasonique, un traitement combiné [US + DTPA] et un traitement en post-addition US/DTPA/. Pour les résultats présentés sous uniquement ultrason la pâte qui avait été prétraitée avec 0,2% DTPA a subi un nouveau prétraitement conventionnel (0,2%) avant son passage sous ultrason. Tous nos essais ont donc subi globalement un prétraitement ou un traitement avec 0,4% DTPA.

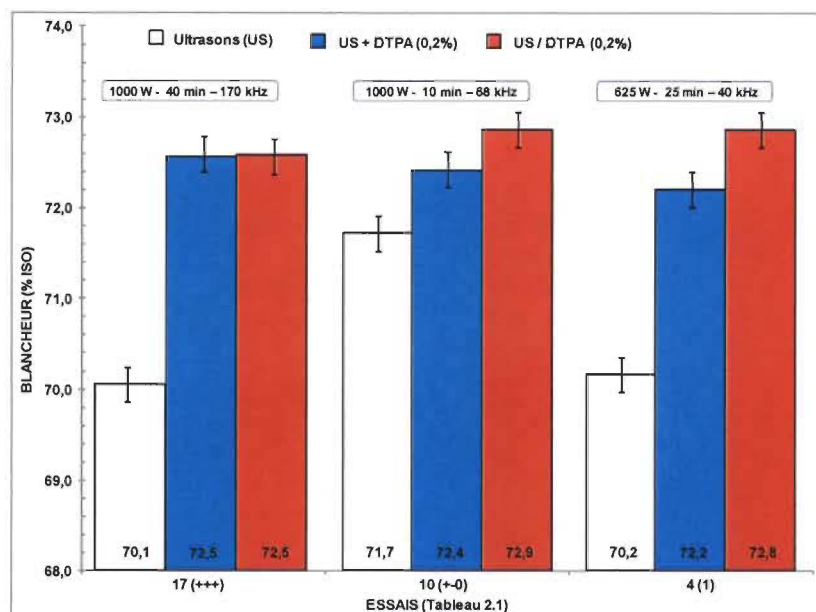


Figure 3.11: Niveaux de blancheur avec ajout supplémentaire de DTPA.

Nous pouvons constater une importante hausse du niveau de blancheur lorsque l'on ajoute du DTPA à l'essai #17 (1000 W/40 min/170 kHz) soit en traitement combiné [US + DTPA] ou en post addition [US/DTPA], un gain de 2,4% est observé.

Cela nous confirme qu'il y avait toujours une concentration résiduelle d'ions métalliques dans la pâte qui a affecté l'efficacité du peroxyde au blanchiment. Les résultats obtenus nous montrent que les fréquences de 68 kHz (essai #10) et 40 kHz (essai #4) nous permettent d'atteindre avec un procédé en post addition le plus haut niveau de blancheur (72,8 % ISO). Au début du projet, nous avons supposé que la meilleure fréquence pour le traitement ultrasonique et le blanchiment conventionnel serait 40 kHz. Les résultats obtenus nous indiquent que cette fréquence est énergétiquement la meilleure, 625 watts versus 1000 watts, par contre, une évaluation du temps d'exposition doit être effectuée pour obtenir des conditions optimales de blanchiment.

Si on compare les deux procédés [US + DTPA] et [US/DTPA], on se rend compte que l'ajout de DTPA supplémentaire donne une meilleure blancheur avec les trois fréquences étudiées.

3.4.2 Détermination de la présence de cuivre dans la pâte

La figure 3.12 représente les résultats comparatifs de la concentration de cuivre dans la pâte après un traitement combiné [US + DTPA] et un traitement en post addition [US/DTPA]. Pour les deux traitements, il est difficile de déterminer une tendance qui nous permet de justifier l'amélioration du niveau de blancheur perçu lors de nos essais #10 (1000 W/10 min/68 kHz) et #4 (625 W/25 min/40 kHz).

Il est donc difficile de vérifier notre hypothèse que les ultrasons permettent aux ions métalliques d'atteindre la surface de la fibre et d'accroître ainsi l'efficacité du DTPA. En tenant compte de l'erreur relative, les deux méthodes permettent d'atteindre sensiblement la même teneur en ions après le blanchiment. Pour les deux traitements, la contribution positive des ultrasons pour réduire la présence des ions cuivre n'est pas évidente.

3.4.3 Détermination de la présence de fer dans la pâte

La figure 3.13 représente les résultats comparatifs de la concentration de fer dans la pâte obtenus après un traitement combiné [US + DTPA] et un traitement en post addition [US/DTPA]. Pour les deux méthodes de traitement, la présence de l'ion fer est très faible après le blanchiment. Quelque soit la fréquence utilisée avec les deux traitements préconisés les résultats nous montrent que les ultrasons n'ont pas aidé à augmenter l'efficacité de séquestration du DTPA.

Les résultats d'une concentration si faible en fer restent à valider puisque ce type de valeur se produit généralement lorsque la pâte ne contient pas ou peu de fines puisque le fer est lié aux fines de la pâte. Un échantillonnage non représentatif de la pâte (absence de fines) peut donc entraîner ce genre de résultat. Les travaux de Lapierre et al. [30] ont démontré que le fer a une forte affinité avec les particules fines de la pâte, l'efficacité d'un blanchiment au peroxyde est pratiquement nul sur des particules fines des pâte mécaniques et désencrées. Les ions Mn et Cu se retrouvent plus en solution que fixé sur les fines.

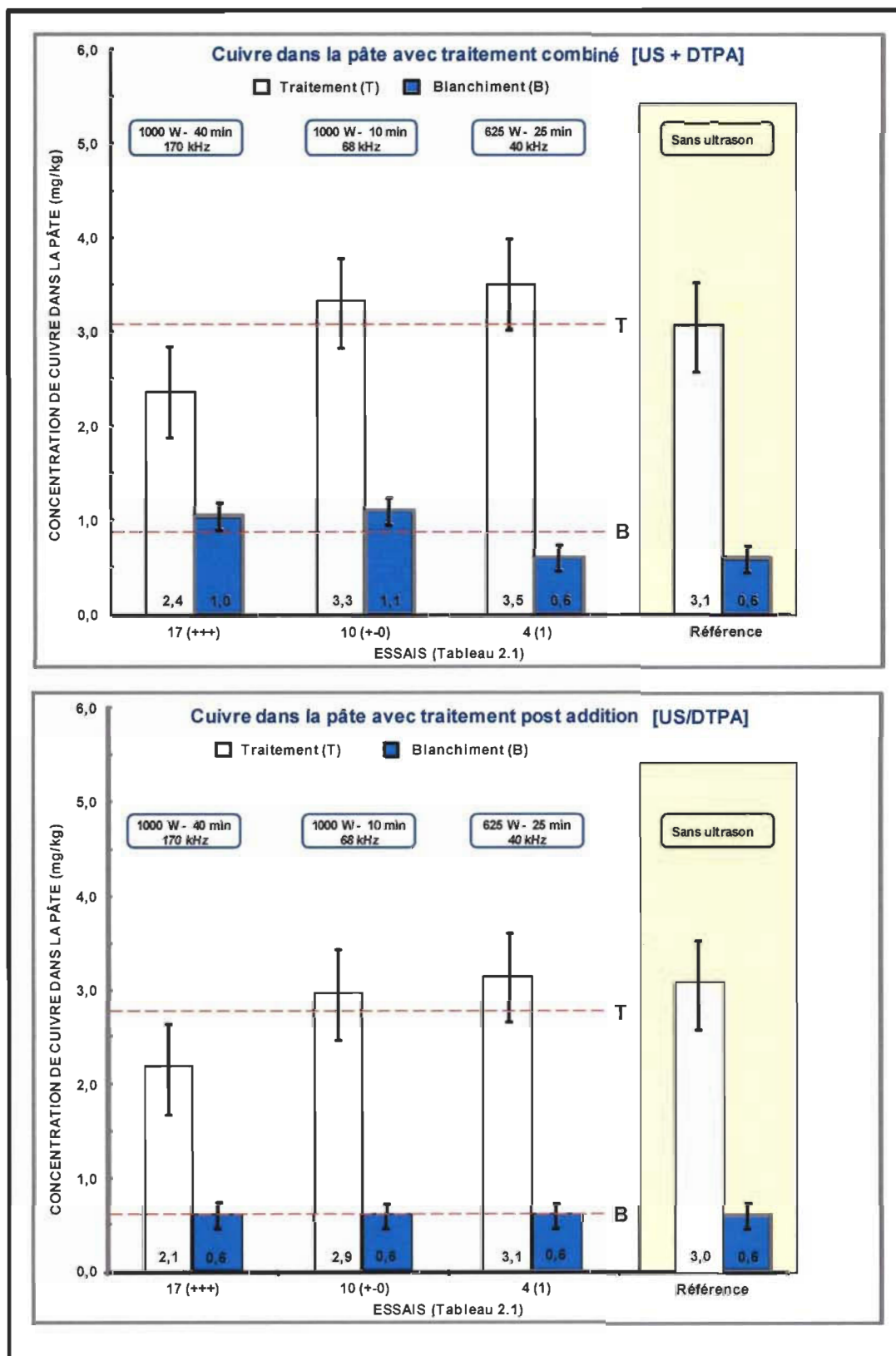


Figure 3.12: Concentration de cuivre dans la pâte après un traitement combiné et un traitement en post-addition

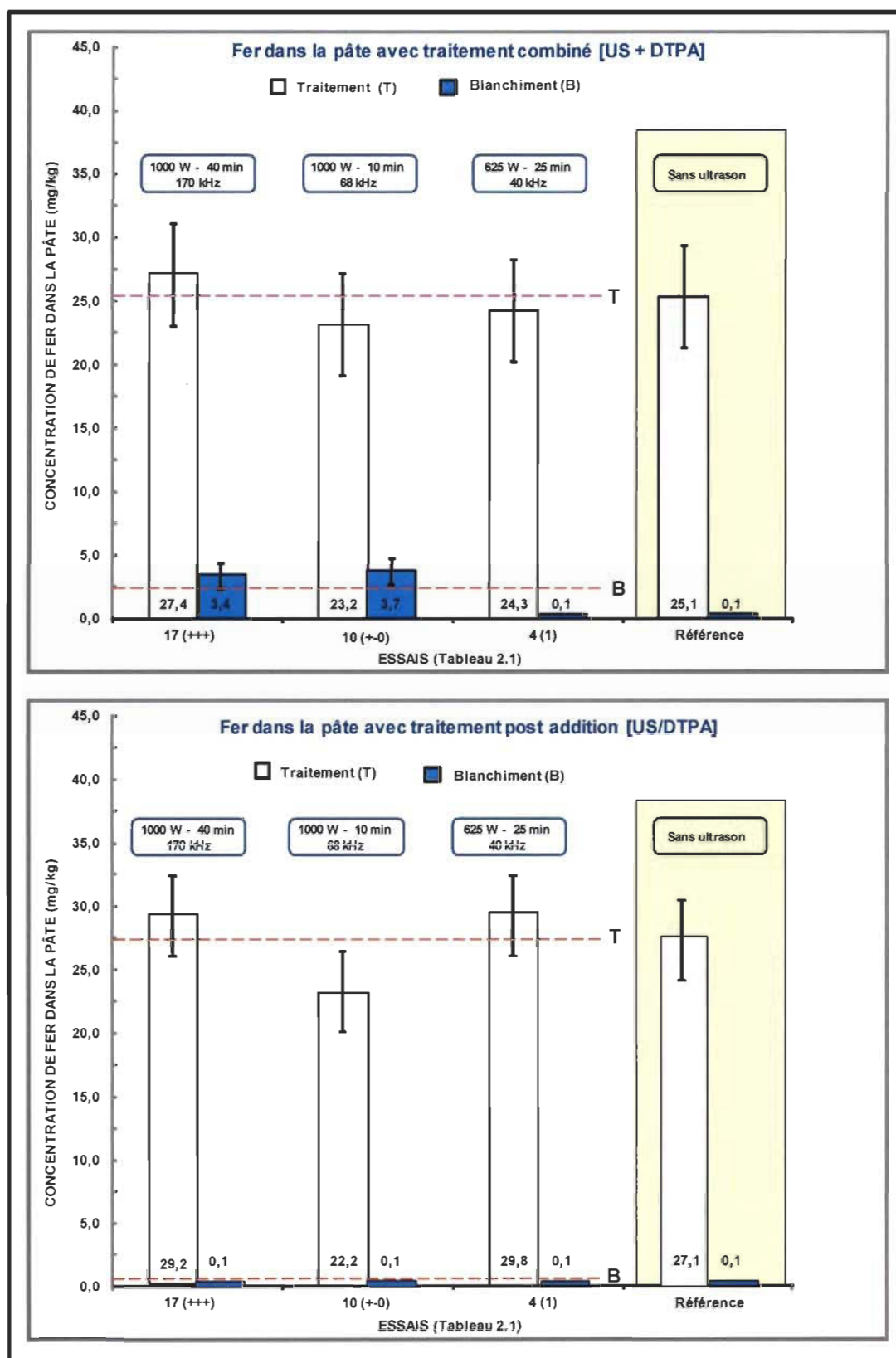


Figure 3.13: Concentration de fer dans la pâte après un traitement combiné et un traitement en post-addition

3.4.4 Détermination de la présence de manganèse dans la pâte

La figure 3.14 représente les résultats comparatifs de la concentration de manganèse dans la pâte obtenus après un traitement combiné [US + DTPA] et un traitement en post addition [US/DTPA].

Pour les deux méthodes de traitement, les concentrations de manganèse après le blanchiment conventionnel au peroxyde sont identiques $\sim 2,5$ mg/kg. En ce qui concerne les essais #17, #10 et #4 individuellement, la concentration de manganèse est également identique d'un traitement à l'autre.

L'essai #10 (1000 W/10 min/ 68 kHz) montre une teneur en manganèse plus faible que l'essai #4, l'écart entre les deux traitements ne nous permet pas d'expliquer pourquoi les deux fréquences montrent un niveau de blancheur identique (72,8 % ISO) (figure 3.11). L'ajout de DTPA quelque soit le mode d'incorporation réagit de manière similaire à la séquestration des métaux.

Comparativement au cuivre et au fer le niveau de réduction du manganèse par les deux traitements par rapport aux essais sans ultrason peut expliquer le niveau de blancheur plus élevé obtenu par les deux types de traitement. Le blanchiment au peroxyde est affecté d'une façon significative par les métaux de transition, Sun et al. [28] ont démontré les effets des métaux de transition sur les réactions du peroxyde avec la lignine. Ils ont montré que l'ordre de réactivité vis-à-vis la décomposition du peroxyde est $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$. La réduction substantielle de manganèse par les deux traitements justifie donc l'augmentation du niveau de blancheur observée.

L'addition de DTPA en post addition a démontré un léger avantage du point de vue enlèvement du manganèse et niveau de blancheur. Ces résultats nous ont incité à poursuivre l'évaluation plus en profondeur de ce type de traitement.

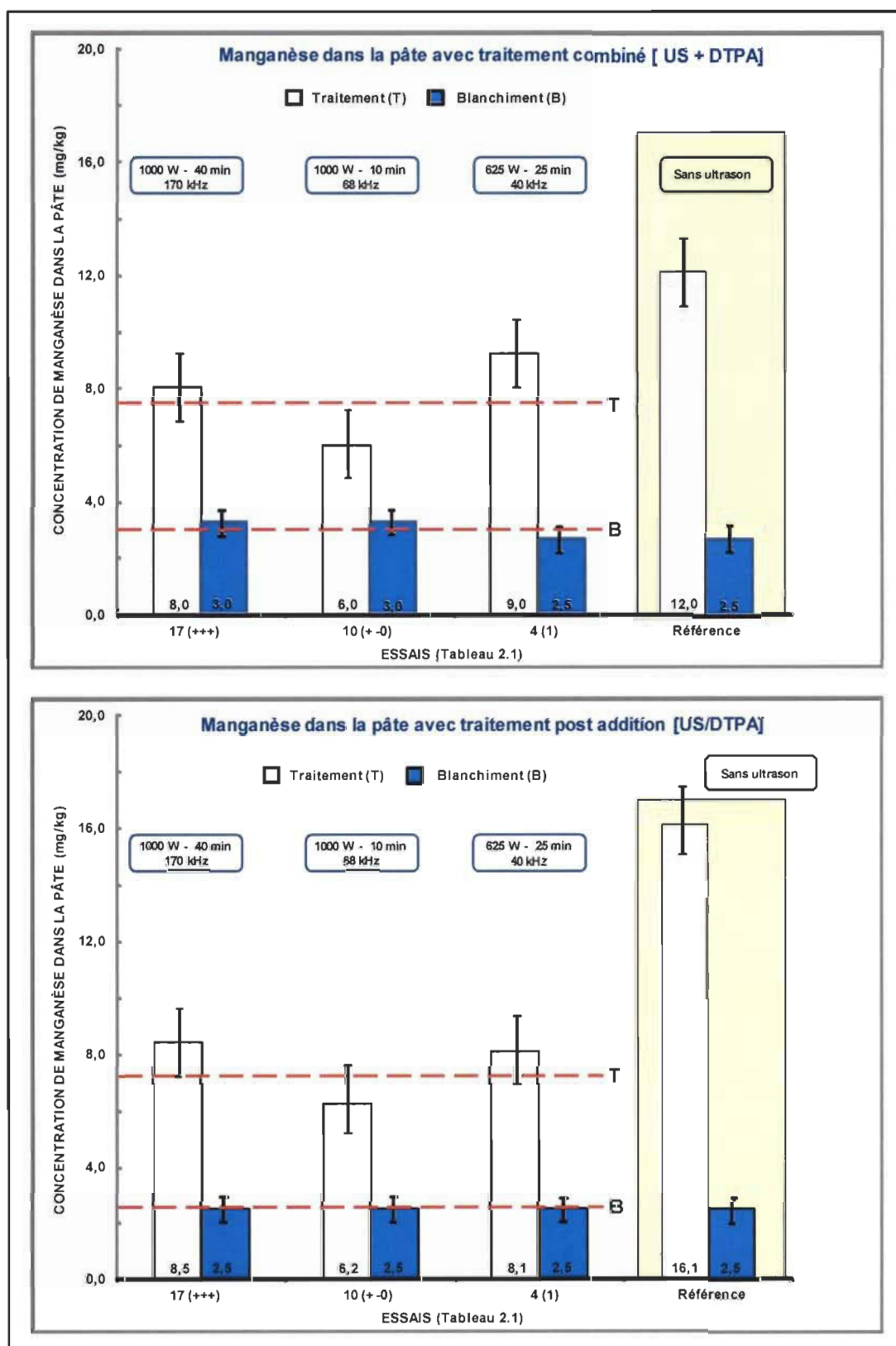


Figure 3.14: Concentration de manganèse dans la pâte après un traitement combiné et un traitement en post-addition

3.5 Effet de la concentration de DTPA ajouté

3.5.1 Résultats des niveaux de blancheur

Lors des essais précédents, nous avons utilisé pour prétraiter la pâte TMP originale avant le blanchiment une concentration de 0,2% de DTPA, cette quantité est la concentration normalement utilisée dans un blanchiment conventionnel au peroxyde en industrie.

Compte tenu de nos résultats lors d'un traitement combiné et d'un post addition qui démontraient qu'un ajout supplémentaire en présence d'ultrason augmentait le niveau de blancheur, nous avons entrepris l'évaluation de concentrations plus élevées en DTPA. La figure 3.15 représente l'effet de la concentration de DTPA en prétraitement conventionnel sur le niveau de blancheur.

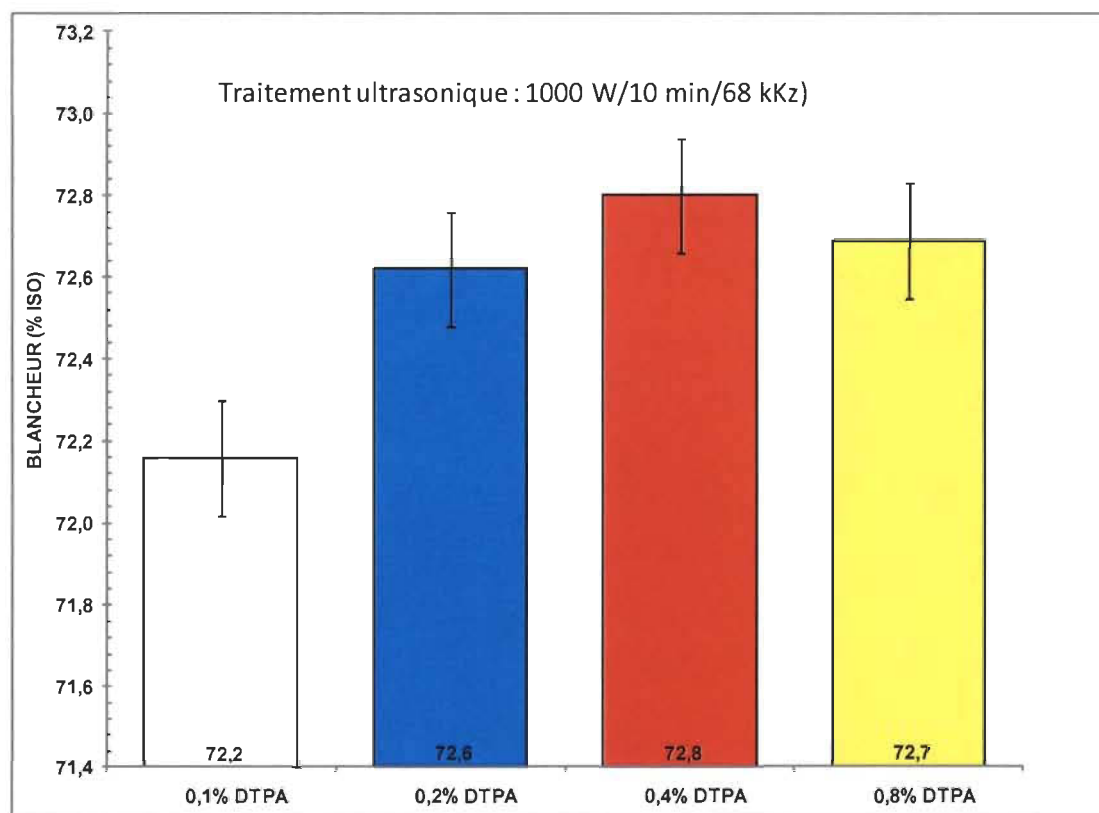


Figure 3.15: Effet de la concentration de DTPA sur la blancheur

Après le prétraitement au DTPA la pâte à subir un traitement ultrasonique de 1000 watts pendant 10 minutes à une fréquence de 68 kHz. Ce traitement représente le meilleur résultat obtenu de nos 22 essais préliminaires (section 3.2.1). Nous pouvons constater que nous obtenons des niveaux de blancheur équivalents pour les concentrations supérieures à 0,2% en DTPA. Suite à ces résultats, dans la poursuite du projet, nous utiliserons la concentration de 0,2% en DTPA en traitement combiné ou en post addition.

La figure 3.16 représente l'influence du DTPA et des ultrasons sur le niveau de blancheur. Nous pouvons constater que nous obtenons un niveau de blancheur de 71,2 % ISO pour notre pâte de référence sans DTPA et que la pâte de référence avec 0,2% de DTPA sans ultrason atteint un niveau de 72,0% ISO, un gain de 0,8% ISO. L'utilisation des ultrasons nous permet d'atteindre un niveau de blancheur de 72,8% ISO donc un gain supplémentaire de 0,8% ISO. Ces résultats nous confirment que l'utilisation des ultrasons est bénéfique au niveau de la blancheur.

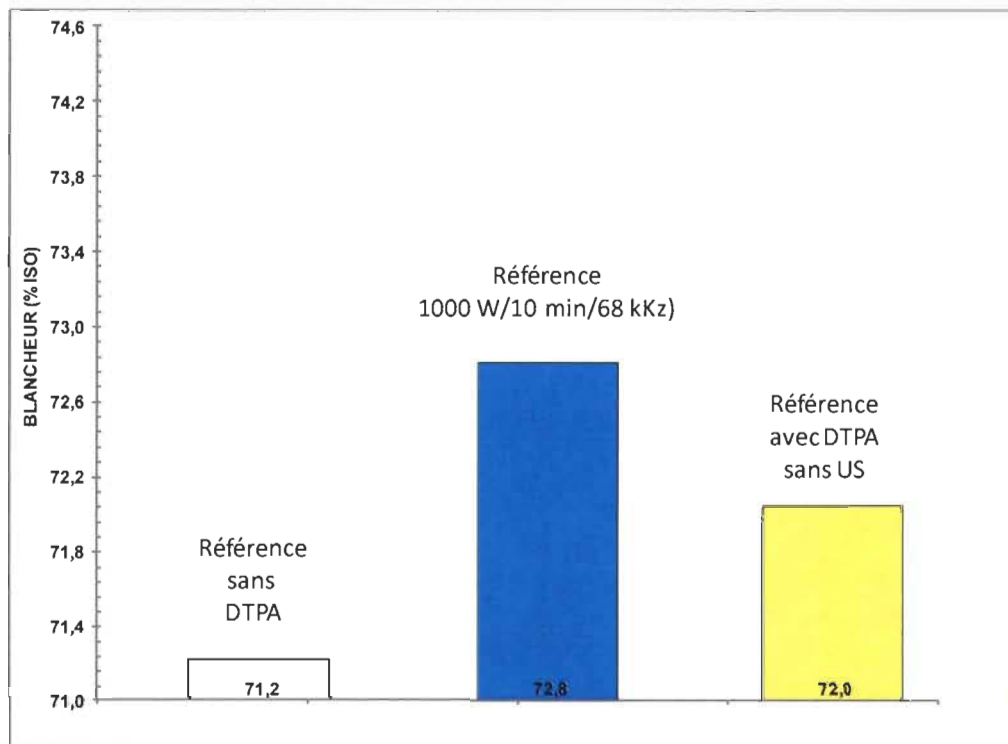


Figure 3.16: Influence du DTPA et des ultrasons sur la blancheur

3.5.2 Concentration des métaux dans la pâte après prétraitement et blanchiment

La figure 3.17 illustre nos résultats sur la concentration de métaux après le prétraitement de la pâte thermomécanique au DTPA.

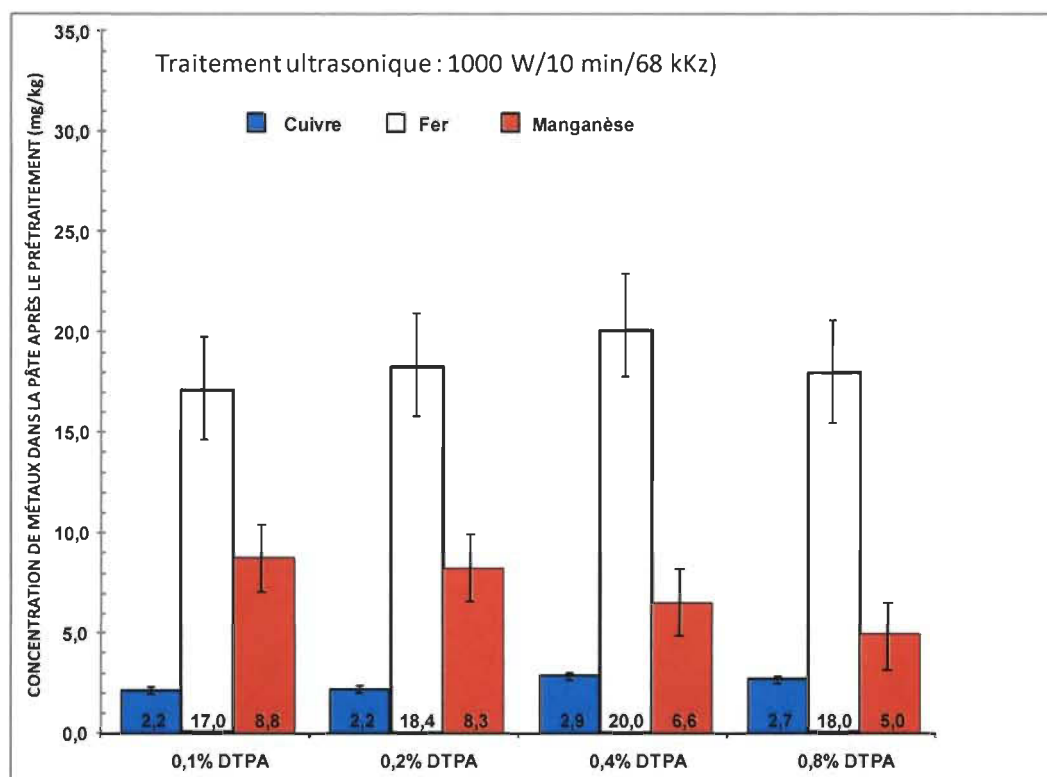


Figure 3.17: Concentration de métaux dans la pâte après un prétraitement.

Lors du prétraitement, les résultats obtenus montrent que la concentration de cuivre est relativement stable ($\sim 2,5$ mg/kg). Le manganèse diminue avec l'augmentation de la concentration en DTPA tandis que la présence de fer est similaire d'un prétraitement à l'autre.

La figure 3.18 illustre nos résultats sur la concentration de métaux après le blanchiment de la pâte thermomécanique avec 3% de peroxyde d'hydrogène.

Nous pouvons remarquer que la concentration de cuivre est relativement faible ($\sim 0,6$ mg/kg) après le blanchiment. La concentration de manganèse est très stable à $\sim 2,5$ mg/kg quelque soit la concentration de DTPA utilisée au prétraitement. Pour le fer,

il subit une forte baisse après le blanchiment de la pâte, ce résultat nous laisse supposer que l'échantillonnage de la pâte comprenait uniquement des fibres longues [30].

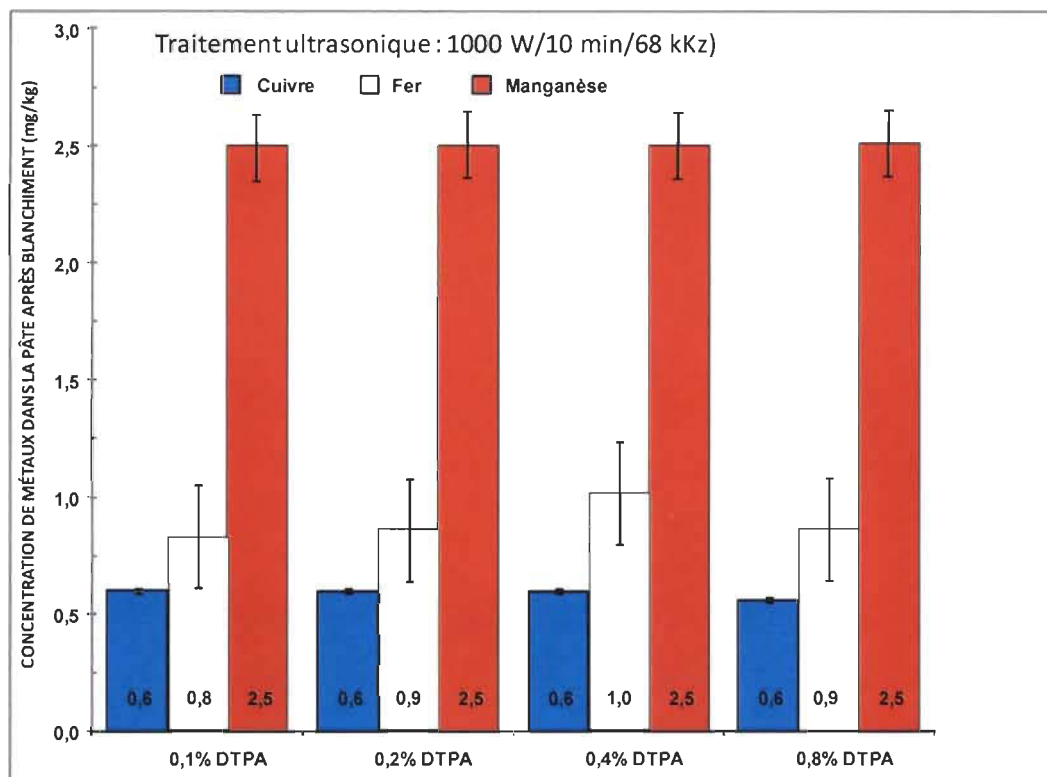


Figure 3.18: Concentration de métaux dans la pâte après le blanchiment.

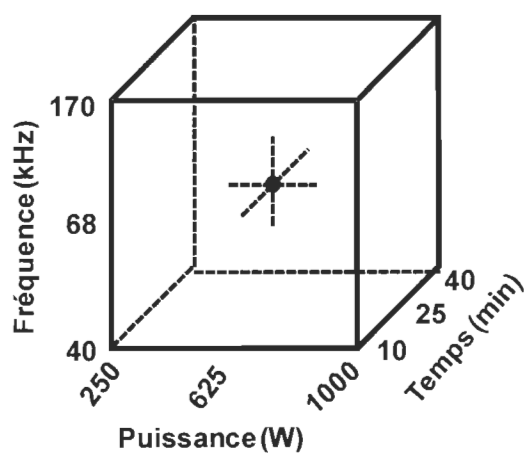
3.6 Traitement ultrasonique avec ajout subséquent de DTPA

Compte tenu des résultats précédents de traitement de la pâte en post-addition du DTPA avec un traitement ultrasonique [US/DTPA] et ceux obtenus à la section 3.5, nous étudierons lors de nos prochains essais ce type de traitement en présence d'ultrasons.

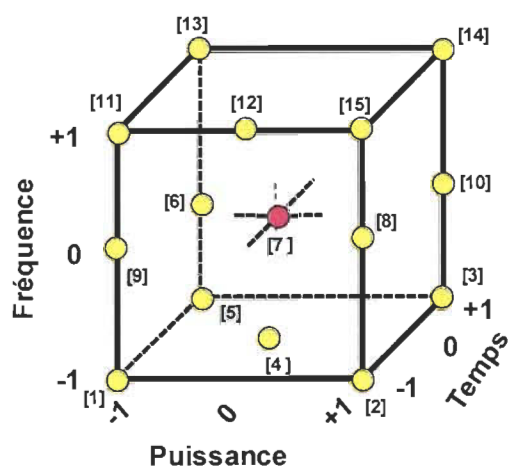
Le tableau 3.4 présente les conditions ultrasoniques utilisées pour évaluer l'efficacité d'un traitement en post-addition de DTPA.

Tableau 3.4: Conditions ultrasoniques pour un traitement en post-addition

Essais	Code	Puissance (W)	Temps (min)	Fréquence (kHz)
1	---	250	10	40
2	+--	1000	10	40
3	++-	1000	40	40
4	1	625	25	40
5	-+-	250	40	40
6	-+0	250	40	68
7	2	625	25	68
8	+0	1000	10	68
9	--0	250	10	68
10	0	1000	40	68
11	--+	250	10	170
12	3	625	25	170
13	-++	250	40	170
14	+++	1000	40	170
15	+-+	1000	10	170



VALEUR RÉELLE



VALEUR CODÉE

3.6.1 Niveaux de blancheur de la pâte selon les 15 essais

La figure 3.19 représente les niveaux de blancheur obtenus après prétraitement ultrasonique et ajout de 0,2% de DTPA en post-addition.

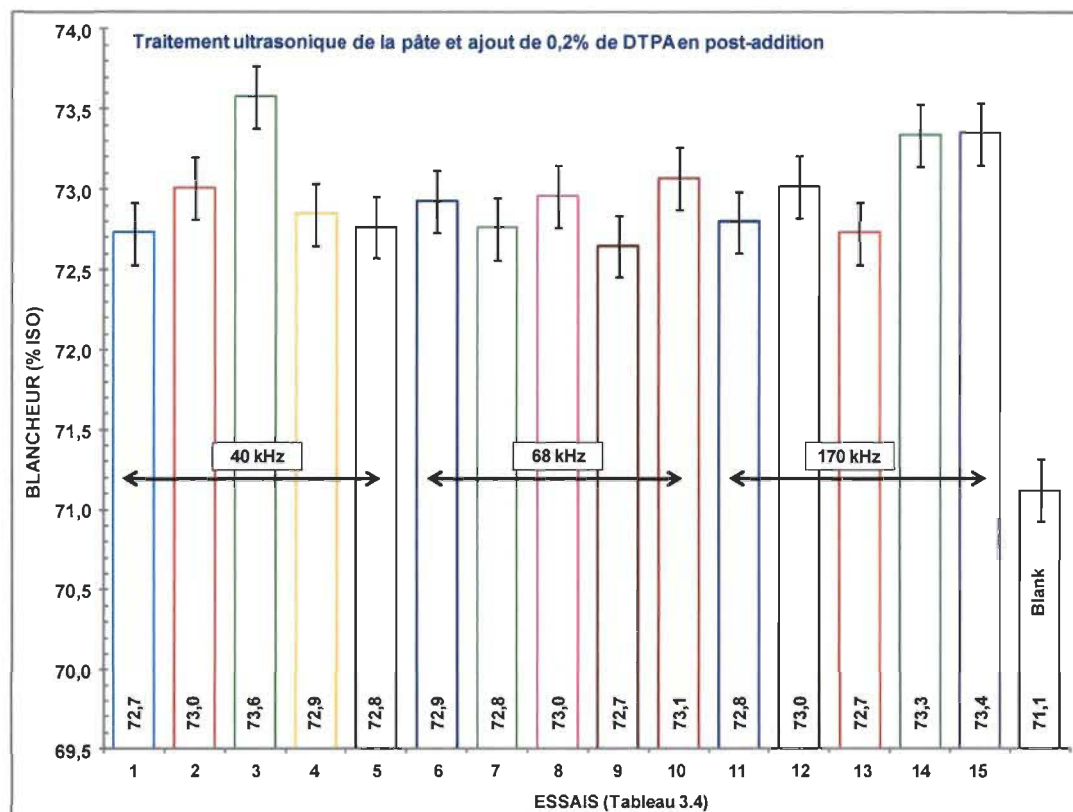


Figure 3.19: Niveau de blancheur des pâtes après un traitement en post-addition.

Nous pouvons constater que l'ajout de DTPA en post-addition a un effet très positif sur les niveaux de blancheur quelque soit la fréquence utilisée. Le gain moyen de blancheur est de 1,9 %, les essais optimaux pour chaque fréquence sont les suivantes : #3 (1000 W-40 min-40 kHz), #10 (1000 W-40 min-68 kHz) et #15 (1000 W-10 min-170 kHz) avec des niveaux de blancheur respectifs de 73,6, 73,1 et 73,4 % ISO. L'écart entre les essais les moins bons est par contre très faible, puisque pour les essais #1 (250 W-10 min-40 kHz), #9 (250 W-10 min-68 kHz) et #13 (250 W-40 min-170 kHz), on obtient des niveaux de blancheur équivalents de 72,7 % ISO. Point de vue niveau de blancheur, nous pouvons conclure que les conditions optimales sont une puissance de 1000 watts, un temps de 40 minutes et une fréquence de 40 kHz ou l'essai #15 à 1000 W/10 min/170

kHz. Par contre du point de vue énergétique, une puissance de 250 watts, un temps d'exposition aux ultrasons de 10 minutes à une fréquence de 40 kHz nous permet d'obtenir un niveau de blancheur de 72,7 % ISO (essai #1), soit un différentiel moyen de 0,9 % ISO.

Nous pouvons également conclure qu'un traitement ultrasonique avec un ajout de DTPA en post-addition [US/DTPA] est efficace puisqu'il nous permet d'atteindre un niveau de blancheur plus élevé.

3.6.2 Ions métalliques dans la pâte après un traitement [US/DTPA]

La figure 3.20 représente les concentrations de cuivre présent dans la pâte après le traitement [US/DTPA] et le blanchiment conventionnel au peroxyde. Nous pouvons observer que la concentration de cuivre est faible dans la majorité de nos essais pour le prétraitement et le blanchiment.

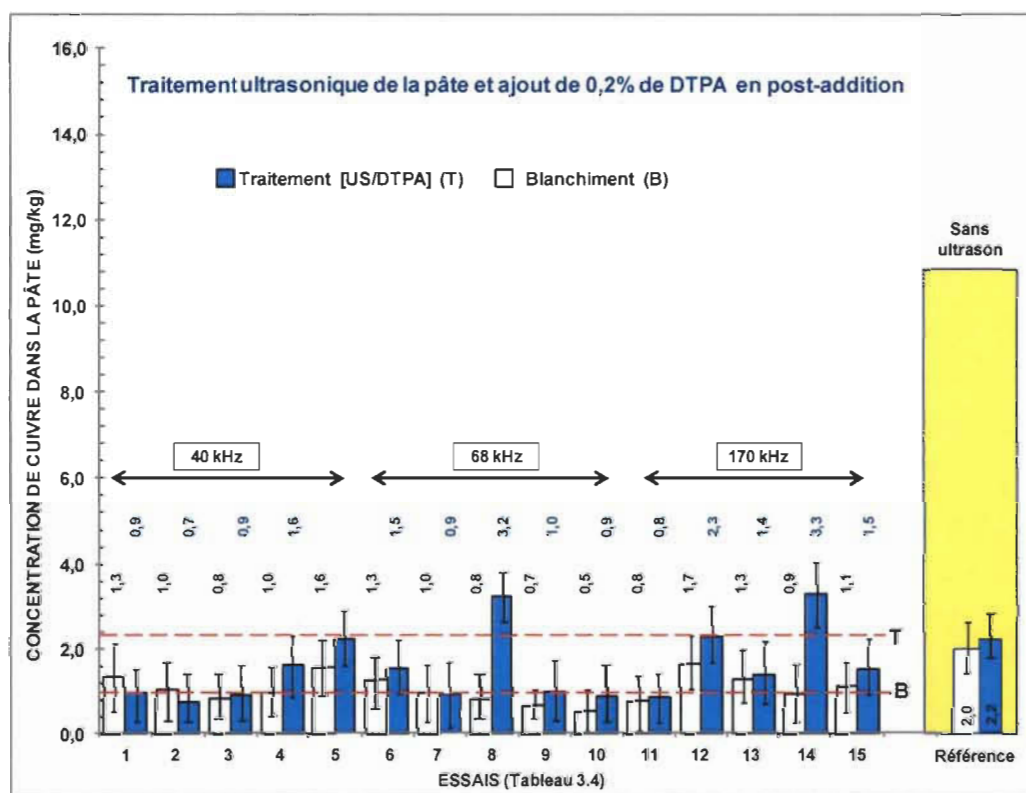


Figure 3.20: Concentration de cuivre dans la pâte après un traitement [US/DTPA].

La figure 3.21 représente les concentrations de fer présent dans la pâte après le traitement [US/DTPA] et le blanchiment conventionnel au peroxyde. Nous pouvons observer que la détermination du fer est très variable dans les deux cas.

Il est donc difficile de déterminer une tendance avec ces résultats malgré que nous obtenons des niveaux de blancheur comparables d'une fréquence à une autre.

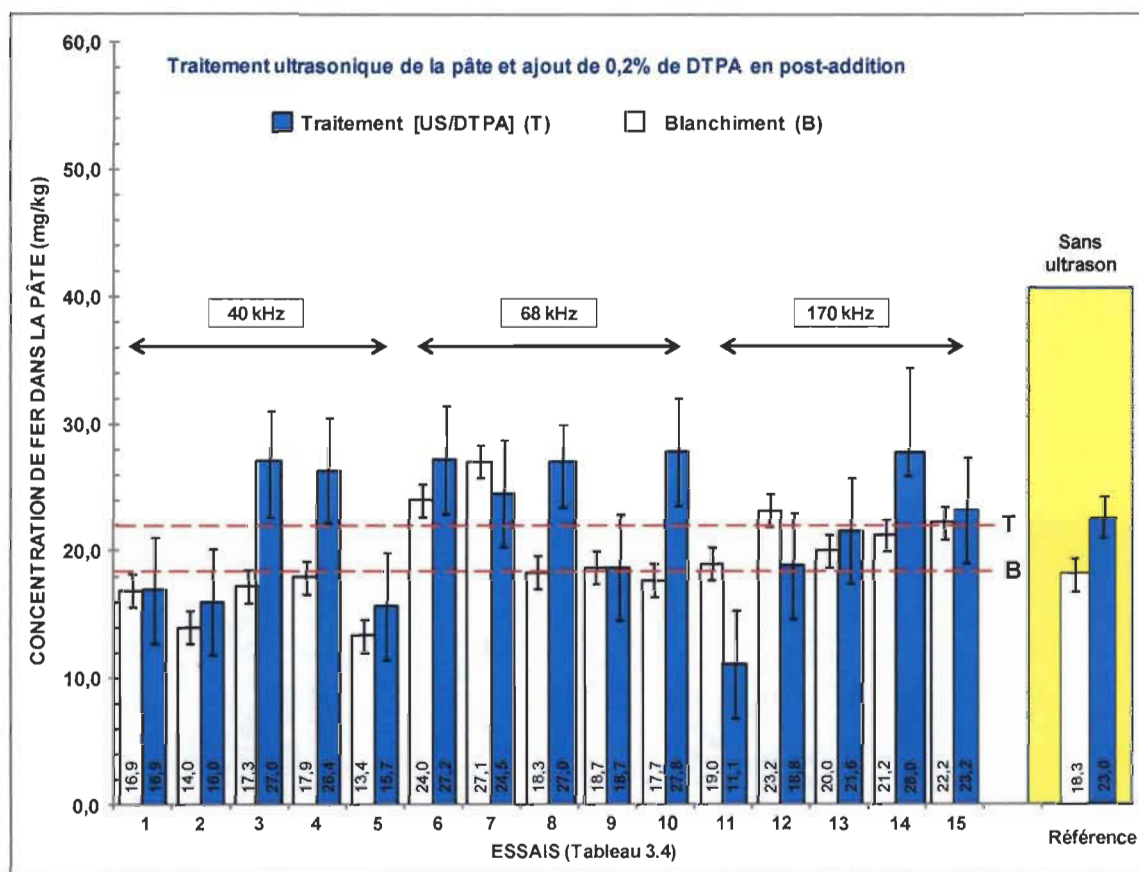


Figure 3 21: Concentration de fer dans la pâte après un traitement [USA/DTPA].

La figure 3.22 représente les concentrations de manganèse présent dans la pâte après le traitement [US/DTPA] et le blanchiment conventionnel au peroxyde.

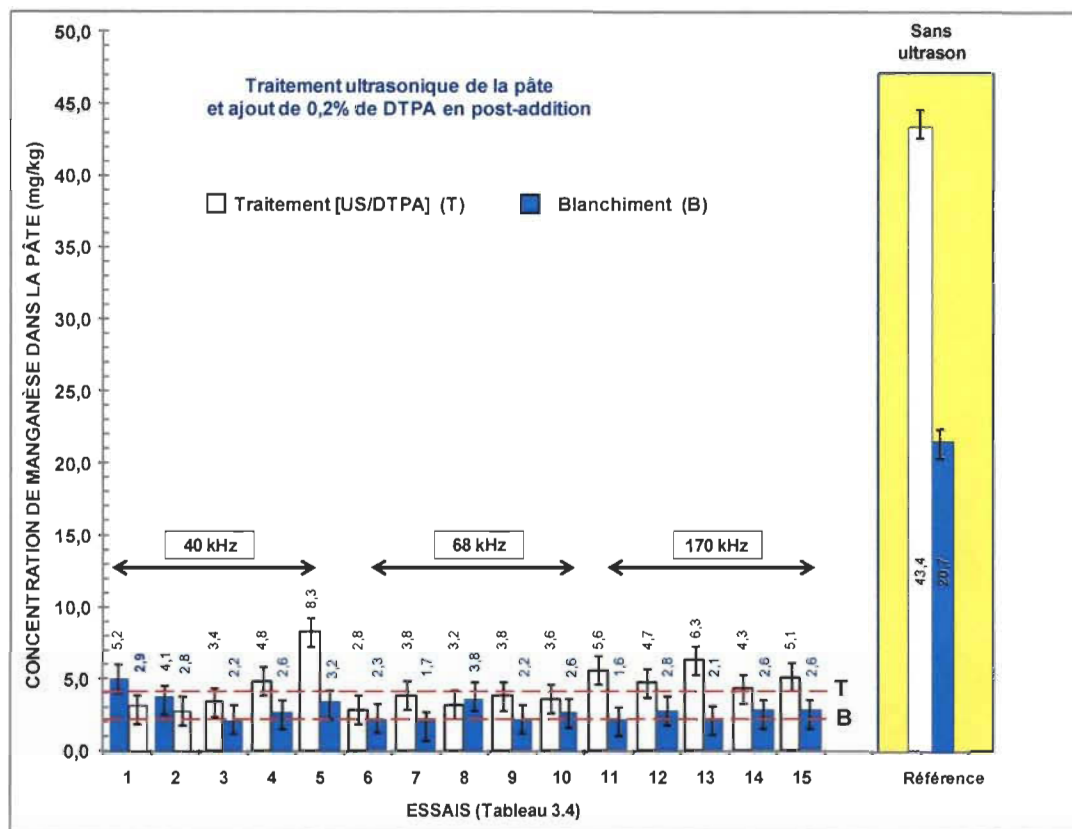


Figure 3.22: Manganèse présent dans la pâte après un traitement [US/DTPA].

Les résultats obtenus montrent bien l'efficacité du traitement [US/DTPA] sur la séquestration des ions manganèse. Nous supposons que les ultrasons ont permis une ouverture des pores de la fibre et permettent au DTPA de séquestrer la majorité des ions manganèse.

Le degré de valence étant plus élevé que le fer ou le cuivre, le manganèse catalyse plus fortement la décomposition du peroxyde d'hydrogène [28], comparativement au fer et au cuivre, le manganèse est libre dans la suspension fibreuse, donc plus facile à chélater. Ce niveau de séquestration a sans doute facilité l'obtention des niveaux de blancheur plus élevée.

3.7 Comparaison des niveaux de blancheur avec et sans ajout de DTPA

Les résultats présentés à la figure 3.23 permettent de comparer les niveaux de blancheur obtenus avec et sans ajout de DTPA.

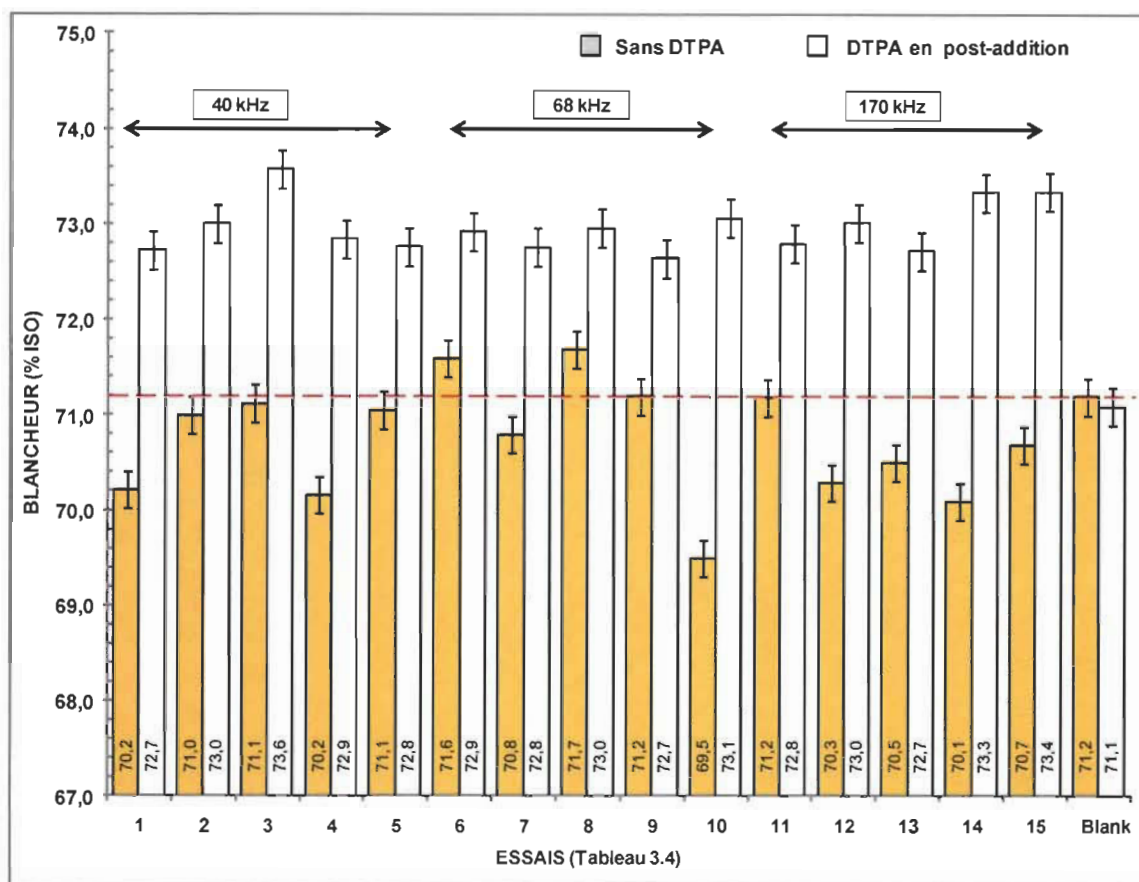


Figure 3.23: Comparaison des niveaux de blancheur avec et sans ajout de DTPA.

Ce diagramme nous démontre bien la nécessité d'ajouter une quantité supplémentaire de DTPA pour obtenir un gain de blancheur plus élevé. Les ultrasons permettent d'ouvrir les interstices de la fibre et ainsi libérer les métaux qui les constituent, comme le cuivre, le fer et le manganèse. Cette ouverture permet donc de libérer une plus grande concentration de métaux nécessitant l'ajout de DTPA en post-addition. Ce type de traitement permet au peroxyde d'être plus efficace. De plus, nous avons pu déterminer une condition optimale de prétraitement, à savoir 1000 W-40 min-40 kHz, pour obtenir une blancheur de 73,6 % ISO ou 1000 W-10 in-170 kHz pour 73,4% ISO.

3.8 Effet de la consistance de la pâte sur les traitements

Suite à la détermination des conditions optimales, à savoir une puissance de 1000 watts, nous avons modifié la consistance de la pâte avant d'effectuer nos prétraitements afin de

se rapprocher de la consistance de blanchiment utilisé en usine soit 12%. Atteindre ce niveau de consistance permettrait d'éviter, entre autre, la dilution de la pâte et son épaississage pour le procédé de blanchiment en usine. Pour tous nos travaux précédents, nous avons utilisé une consistance de 1,5%, nous avons poursuivi notre étude en évaluant l'effet de la consistance de la pâte sur trois niveaux soient 3%, 6% et 12%. La figure 3.24 illustre le niveau de blancheur obtenue en fonction de la consistance.

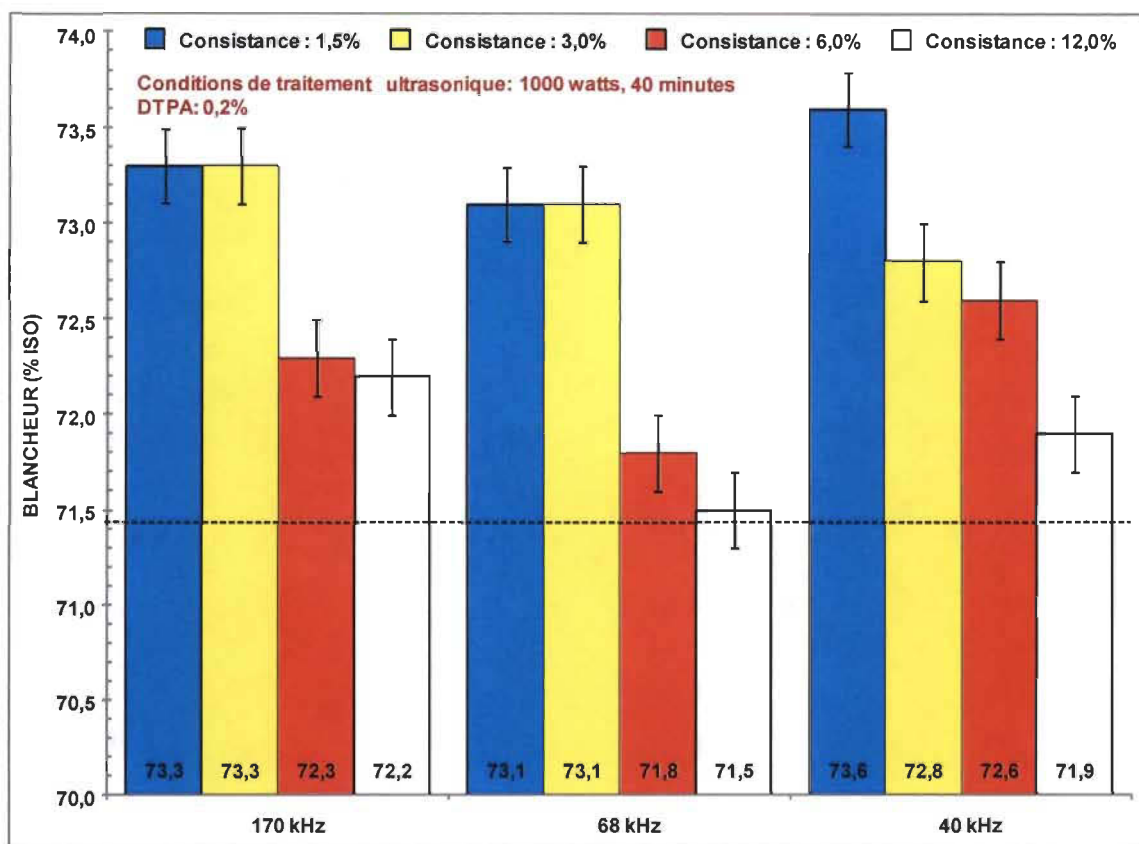


Figure 3.24: Niveau de blancheur en fonction de la consistance de la pâte.

Nous pouvons observer que plus on augmente la consistance de la pâte lors du traitement ultrasonique, plus le niveau de blancheur diminue. L'explication est simple une consistance élevée ne permet pas aux ultrasons d'atteindre l'ensemble des fibres.

Nous constatons également qu'aux fréquences 68 et 170 kHz la diminution est plus drastique à partir de 6% de consistance contrairement à la fréquence de 40 kHz où la diminution est plus progressive. Les travaux de Son et al. [22] ont démontré ce que nous

observons, une baisse de l'efficacité des ultrasons dans un environnement aqueux/solide avec l'augmentation de la fréquence. L'énergie transportée à basse fréquence est plus élevée que l'énergie à haute fréquence (170 kHz) ce qui explique nos résultats à 68 et 170 kHz.

Pour une fréquence de 170 kHz, on constate une diminution d'un point de blancheur lorsque la consistance est de 6% et sensiblement le même niveau pour la fréquence de 68 kHz.

Au contraire, pour la plus faible fréquence (40 kHz), on constate que la diminution se fait progressivement. Cette dernière fréquence est plus intéressante car les ultrasons semblent atteindre une plus grande quantité de fibres de la suspension.

Les 3 fréquences ont un comportement similaire vis-à-vis le traitement ultrasonique. Pour obtenir une blancheur convenable, on peut travailler avec une pâte jusqu'à 3% de consistance pour une fréquence de 68 et 170 kHz alors que pour une fréquence de 40 kHz on ne peut travailler qu'avec 1,5% de consistance. Toutefois, à l'échelle industrielle, le choix final se fera selon la consommation énergétique et les procédés de traitement disponibles au sein de l'entreprise.

3.9 Analyse statistique des résultats

L'analyse a été effectuée avec le logiciel commercial SAS JMP 9.0. Le tableau 3.5 montre l'évaluation statistique dans un intervalle de confiance de 95%, par ordre d'importance des différentes variables telles que, la puissance, le temps, la fréquence ainsi que la combinaison de ces dernières, temps*fréquence, puissance*temps, puissance*fréquence et puissance*temps*fréquence.

On observe un lien direct entre la puissance et la blancheur de la pâte lors de l'addition de DTPA subséquente aux ultrasons. Ceci nous confirme que l'optimum que nous avons retenu pour chacune des trois fréquences est la puissance maximale de 1000 watts.

Tableau 3.5: Résultats de l'analyse statistique

	VARIABLES	US SANS DTPA	US POST ADDITION DTPA
	Blancheur	Non significatif	Puissance
	b*	Non significatif	-----
	Peroxyde résiduel	Non significatif	-----
Pâte prétraitée	Cu	Non significatif	Non significatif
	Fe	Non significatif	Non significatif
	Mn	Puissance Puissance*Temps	Non significatif
Pâte blanchie	Cu	Non significatif	Non significatif
	Fe	Non significatif	Non significatif
	Mn	Non significatif	Non significatif

Pour l'analyse des métaux de la pâte prétraitée sans ajout de DTPA, on remarque que la variable principale puissance ainsi que l'interaction linéaire [puissance*temps] sont des éléments significatifs qui ont un effet sur le contenu en manganèse de la pâte résultante. Une fois la pâte blanchie ou traitée aux ultrasons avec ajout de DTPA subséquent, nous pouvons conclure qu'il n'y a plus d'influence des ultrasons car l'effet est non significatif.

Le tableau 3.6 montre le comparatif de la moyenne des blancheurs obtenues sans DTPA et avec ajout de DTPA en post-addition aux ultrasons. L'analyse statistique nous montre que les deux moyennes de blancheurs dans ce cas sont significatives.

De cette analyse statistique, nous pouvons retenir que les niveaux de blancheur supérieurs à 73,1 % ISO sont statistiquement significatifs.

Tableau 3.6: Comparatif des niveaux de blancheur obtenus

		US		US/DTPA	
Moyenne Blancheur (% ISO)		70,7		73,0	
Ecart-type		0,6		0,3	
Limite de confiance inférieure :					
Moyenne	Ecart-type	70,4	0,4	72,8	0,2
Limite de confiance supérieure :					
Moyenne	Ecart-type	71,0	0,9	73,1	0,4

Conclusion

De nos jours pour une industrie papetière compétitive, il est nécessaire de réduire la consommation énergétique et de diminuer la consommation de produits chimiques notamment dans le domaine de blanchiment des pâtes mécaniques.

Dans le cadre de ce stage, nous nous sommes intéressés à l'effet des ultrasons comme prétraitement au blanchiment au peroxyde d'hydrogène. En effet, les ultrasons sont connus pour favoriser les réactions chimiques de toutes sortes notamment en polymérisation, en pétrochimie et même en biologie. De plus, grâce au phénomène de cavitation acoustique sous certaines fréquences, puissances et temps, l'eau qui est soumise aux ultrasons engendre du peroxyde d'hydrogène. Nous avons évalué le comportement des ultrasons dans un blanchiment conventionnel au peroxyde d'une pâte thermomécanique en modifiant la fréquence, la puissance, le temps et la consistance de la pâte afin d'obtenir un optimum de blancheur.

La première étape a été d'utiliser un traitement ultrasonique comme prétraitement avant le blanchiment conventionnel au peroxyde. Il s'est avéré que l'utilisation des ultrasons en prétraitement n'est pas suffisante pour obtenir une augmentation du niveau de blancheur significatif.

La deuxième étape de ce mémoire a concerné deux types de traitement en présence d'ultrason soit l'ajout de DTPA (acide diéthylène triamine pentaacétique) dans un traitement combiné [US + DTPA] et un traitement au DTPA en post-addition [US/DTPA] afin de réduire au maximum le contenu métallique de la suspension fibreuse pour une efficacité maximum du peroxyde.

Pour chaque fréquence étudiée (40, 68 et 170 kHz), nous avons déterminé un optimum (fréquence, puissance, temps) d'efficacité pour la réduction des ions métalliques et le niveau de blancheur :

1000 W – 40 minutes – 40 kHz

1000 W – 10 minutes – 68 kHz

1000 W – 10 minutes – 170 kHz

Suite à l'obtention de ces optimums (fréquence, puissance, temps), nous avons déterminé l'effet de la consistance de la pâte sur les ultrasons. Les résultats nous ont montré que la consistance maximum pour une efficacité maximum est de 1,5 %, par contre il est possible d'effectuer des traitements ultrasoniques à une consistance inférieure à 3%.

En ce qui concerne le traitement ultrasonique en présence de DTPA, l'ajout de DTPA en post-addition (US/DTPA) est le plus efficace, il nous permet d'atteindre le niveau de blancheur le plus élevé. Il est également le plus efficace pour la réduction de l'ion manganèse.

L'analyse statistique a montré que la puissance, le temps, la fréquence et la combinaison temps * fréquence, puissance*temps, puissance*fréquence et puissance*temps*fréquence ont une influence sur le niveau de blancheur.

Pour les travaux futurs, la charge de peroxyde doit être évaluée afin de répondre à une préoccupation de l'industrie à savoir la réduction de la consommation en produits chimiques.

.

Bibliographie

- [1] C. J. Biermann, 1996, «*Handbook of pulping and papermaking*», Chapter 2: Wood and Fiber fundamentals, Second edition, ed. Academic Press, pp. 40-50.
- [2] R. Alen, 2000, «*Forest Products Chemistry*», Chapter 1: Structure and chemical composition of wood, Series Papermaking Science and technology, Book 3, ed. Finnish Paper Engineers, Helsinki, Finland, pp. 34-43.
- [3] T. Stevanovic, T., D. Perrin, 2009, «*Chimie du bois*», Chapitre 6 : Les extractibles du bois, ed. Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, p. 145-172.
- [4] T. Stevanovic, T., D. Perrin, 2009, «*Chimie du bois*», Chapitre 5 : La lignine, ed. Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, p. 179-200.
- [5] J. Gullichsen, 2000, «*Chemical Pulping*», Chapter 2: Fiber line operations: Bleaching of pulp, Series Papermaking Science and technology, Book 6A, ed. Finnish Paper Engineers, Helsinki, Finland, pp. 146-156.
- [6] N. Hartler, N.E. Lindahl, C. Moberg, L. Stockman, 1960, *Peroxide bleaching of kraft pulps*, Tappi J. 43(10), 806-813.
- [7] C. W. Dence, D. W. Reeve, 1996, *Pulp bleaching, principles and practice*, 1^{er} édition, Tappi Press, Atlanta, USA, p. 459-477.
- [8] W. G. Strunk, 1980, «*Hydrogen Peroxyde Bleaching* », Pulp Paper Canada 54 (6), 156-161.
- [9] J. J. Garceau, 1989, «*Pâte mécaniques et chimico-mécaniques*», Chapitre 7: Blanchiment des pâtes à haut rendement, ATPPC, Montréal, Canada, p. 200-236.
- [10] M. Sain, J. Prasakis, C. Daneault, J. Rivard, 1996, «Metal Management and Bleaching of TMP & DIP Using Alternative Chelating and Peroxide Stabilizing Agents» Dequest Pulp and Paper Industry Forum, February 25, [No.56].
- [11] J. Prasakis, M. Sain, C. Daneault, 1996, «Metal management improves peroxide of TMP», Tappi J. 79 (10):161- 166.
- [12] C. A. Lindholm, 1999, «*Mechanical Pulping*», Chapter 11: Bleaching, Series Papermaking Science and technology, Book 5, ed. Finnish Paper Engineers, Helsinki, Finland, pp. 313-324.
- [13] C. Leduc, C., J. Martel, C. Daneault, 2010, «Efficiency and Effluent Characteristics from the Mg(OH)₂-Based Peroxide bleaching process of high-yield Pulps and deinked pulp », Cell. Chem.Technol., 44 (7-8); 271-276.

- [14] M. Xing, S. Yao, S.-K. Zhou, Q. Zhao, J.-H. Lin, J.-W. Pu, 2010, «*Ultrasonic bleaching of CMP*», *BioResources* 5(3), 1353-1365.
- [15] M. Draye, J. Estager, 2009, «Sonochimie organique», *Techniques de l'ingénieur*, K 1 250-1 – K1 250-12. www.techniques-ingenieur.fr.
- [16] M. Ashokkumar, 2011, «*The characterization of acoustic cavitation bubbles-an overview*», *Ultrasonics Sonochemistry* 18(4), 864-872.
- [17] T. J. Mason, J. P. Lorimer, 2002, «*The uses of power ultrasound in chemistry and processing*», *Applied Sonochemistry*, p. 1-72.
- [18] T. Mason, 2008, «*Sonochemistry and sonoprocessing : the link, the trends and the future*», *Ultrasonic Sonochemistry*, 10, 175-179.
- [19] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, 2008, «*Ultrasons et Sonochimie*», *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310.
- [20] K. Eskelinen, H. Särkkä, T. A. Kurniawan, M. E. T. Sillanpää, 2010, «*Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: a comparative study*», *Desalination* 255, 179-187.
- [21] R. Thompson, A. Manning, 2005, «*A review of ultrasound and its applications in papermaking*», *Progress in paper recycling* 14 (2), 26-42.
- [22] Y. Son, M. Lim, J. Khim, 2009, «*Investigation of acoustic cavitation energy in a large-scale sonoreactor;*» *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 552-556.
- [23] Forming Handsheets for Optical Tests of Pulp (British Sheet Machine Method), 2006, *Pulp and Paper Technical Association of Canada Standard Testing Methods*, Montreal, Canada, PAPTAC, C.5.
- [24] Conditioning Pulp Handsheets, Paper or Paperboard for Testing in a Standard Atmosphere, 2003, *Pulp and Paper Technical Association of Canada Standard Testing Methods*, Montreal, Canada, PAPTAC, A.4.
- [25] Brightness of Pulp, Paper and Paperboard, 1990, *Pulp and Paper Technical Association of Canada Standard Testing Methods*, Montreal, Canada, PAPTAC, E.1.
- [26] Q. Zhao, J. W. Pu, M. Xing, S. K. Zhou, 2009, «*Influence of ultrasonic treatment on fiber morphology structure in bleaching process*», *China Pulp and Paper Industry* 30 (2), 28-33.

- [27] L. Lapierre, J. Bouchard, R. M. Berry, B. V. Lierop, 1995, «*Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: an overview*», *Journal of pulp and paper science* 21(8), 268-273.
- [28] Y. Sun, M. Fenster, A. Yu, R. M. Berry, D. S. Agyropoulos, 1999, «The effect of metal ions on the reaction of hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds», *Can. J. Chem.* 77, 667-675.
- [29] I. Forsskåhl, 2000, «*Forest Products Chemistry*», Chapter 5: Brightness reversion, Series Papermaking Science and technology, Book 3, ed. Finnish Paper Engineers, Helsinki, Finland, pp. 291-295.
- [30] L. Lapierre, D. Pitre, J. Bouchard, 2003, «*Fines from deinked pulp: Effect of contaminants on their bleachability and on the pulp final brightness*» *Pulp Paper Canada* 104 (8), 36-39.